

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI TOKSİK METALLERİN FONKSİYONEL
GURUP BAĞLANMIŞ SPOROPOLLENİN
ÜZERİNE ADSORPSİYONU VE TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Nuri ÜNLÜ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

Konya - 2004

153905

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI TOKSİK METALLERİN
FONKSİYONEL GURUP BAĞLANMIŞ SPOROPOLLENİN
ÜZERİNE ADSORPSİYONU
VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nuri ÜNLÜ

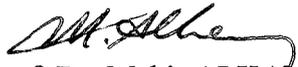
DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 17/9./2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
(Danışman)



Prof. Dr. Mahir ALKAN
(Üye)



Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Üye)



Prof. Dr. Mustafa YİĞİTÖĞLU
(Üye)



Prof. Dr. Tevrik ATALAY
(Üye)

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI TOKSİK METALLERİN
FONKSİYONEL GURUP BAĞLANMIŞ SPOROPOLLENİN ÜZERİNE
ADSORPSİYONLARININ OPTİMİZASYONU
VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nuri ÜNLÜ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2004, Sayfa : 108

Juri :

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Prof. Dr. Tevfik ATALAY

Bu çalışmada sporopolleninin kimyasal modifikasyonla ksantat bağlı Ksantat Sporopollenin (Ksan-Sp) ve Dietilditiyokarbamat Sporopollenin (DTC-Sp) formları hazırlanmıştır. Hazırlanmış olan bu adsorbanlar üzerine Cu (II), Pb (II) ve Cd (II) metal iyonlarının adsorpsiyon şartları optimize edilmiştir. Deneysel sonuçlar kullanılarak kinetik değerlendirmeler yapılmış ve adsorpsiyona ilişkin termodinamik parametreler tespit edilmiştir.

Cu (II), Pb (II) ve Cd (II)'nin sporopollenine adsorpsiyonlarının Freundlich tipi adsorpsiyon izotermine; Ksan-Sp ve DTC-Sp'nin ise Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiği görülmüş ve Ksan-Sp ve DTC-Sp'nin Sporopollenine göre adsorpsiyon kapasitelerinin çok yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp'ye Cu (II), Pb (II) ve Cd (II)'nin adsorpsiyonlarının 2. dereceden adsorpsiyon kinetiğine uygunluk gösterdiği görülmüştür. Ayrıca parçacık içi difüzyonun adsorpsiyona etki ettiği ancak hız belirleyen basamak olmadığı anlaşılmıştır. Her üç adsorbanda da adsorpsiyon mekanizması iyon değişim reaksiyonuyla açıklanmıştır. Adsorpsiyonda her üç adsorbanın da şelatlaştırıcı etkilerinin adsorpsiyona katkıda bulunduğu görülmüştür.

Her üç adsorban içinde termodinamik parametreler tespit edilmiş adsorpsiyona ilişkin ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan Cu (II), Pb (II) ve Cd (II)'nin sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp'ye adsorpsiyonlarının endotermik ve kendiliğinden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ΔS^0 değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Ağır metaller, bakır, kurşun, kadmiyum, Sporopollenin, Ksantatlar, Ditiyokarbamatlar, Langmuir izotermi, Freundlich izotermi, D-R izotermi, kinetik, termodinamik.

SUMMARY

Ph. D. Thesis

THE INVESTIGATION OF ADSORPTION CONDITIONS OF SOME TOXIC METALS ONTO CHEMICALLY MODIFIED SPOROPOLLENIN AND THEIR THERMODYNAMIC PARAMETERS

Nuri ÜNLÜ

Selçuk UNIVERSITY

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

2004, Sayfa : 108

Jury :

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU

Prof. Dr. Tevfik ATALAY

In this study Sporopollenin has been chemically modified to give two novel adsorbents : Xanthate-Sporopollenin (Xan-Sp) and Diethyldithiocarbamate (DTC-Sp). These two new adsorbents were evaluated for the adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) metal ions. Adsorption conditions of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) metal ions were optimized for all those three adsorbents. Experimental data were exploited for kinetic and thermodynamic evaluations related to the adsorption processes.

Cu (II), Pb (II) and Cd (II) adsorption processes followed the Freundlich type adsorption isotherms for Sporopollenin whereas those metal ions followed Langmuir

type adsorption isotherms for both Xan-Sp and DTC-Sp. Adsorption capacities of Xan-Sp and DTC-Sp for all metal ions studied were found to be much higher than the original supporting polymeric structure sporopollenin.

Experimental data were also evaluated to find out kinetic characteristics of the adsorption process. Adsorption processes for three target heavy metal ions onto sporopollenin, Xan-Sp, and DTC-Sp were found to follow pseudo-second order type adsorption kinetics. Intraparticle diffusion process was found to take part in adsorption processes but it could not be accepted as the primary rate determining step.

Adsorption mechanism for all three adsorbents was explained as an ion-exchange process. But it was observed that chelating effect is also playing an important role in the adsorption of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) metal ions on Sporopollenin, Xan-Sp and DTC-Sp.

Thermodynamic parameters, ΔH^0 , ΔS^0 and ΔG^0 were calculated from graphical interpretation of the experimental data. Standard heat of adsorption (ΔH^0) were found to be endothermic for all adsorption processes. ΔG^0 values indicated that adsorption process for Cu(II), Pb(II) and Cd(II) on Sporopollenin, Xan-Sp and DTC-Sp is spontaneous. Calculated ΔS^0 values were found to be positive for all adsorption processes.

Key words: Heavy metals, Copper, Lead, Cadmium, Sporopollenin, Xanthates, Dithiocarbamates, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm, D-R Isotherm, Kinetics, Thermodynamics.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'ün danışmanlığında tamamlanarak, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne "Doktora Tezi" olarak sunulmuştur.

Çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, çalışmalarımın yönlendirilmesinde ve yürütülmesinde yol göstericiliğinden yararlandığım, saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın yürütülmesinde maddi manevi her türlü desteğini gördüğüm saygıdeğer hocam Doç. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU'na da teşekkürümü bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü hocalarına, Araştırma Görevlilerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın bitirilmesi esnasında uzun mesafelere gitmeyi göze alan, manevi desteğiyle cesaretlendiren eşim Melahat ÜNLÜ'ye de teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
ÖNSÖZ	v
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYONUN TEORİSİ, TERMODİNAMIĞI VE DİNAMIĞI.....	5
2.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Tipleri.....	5
2.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu	6
2.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	7
2.4. Adsorpsiyonun Termodinamiği.....	14
2.5. Adsorpsiyonun Dinamiği.....	16
3. AĞIR METAL KİRLİLİKLERİ VE DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBANLAR.	18
3.1. Ağır Metal Kirlilikleri	18
3.2. Ağır metallerin Giderilmesinde Düşük Maliyetli Adsorbanlar	18
3.3. Şelatlaştırıcı Polimerik Reçineler	22
3.4. Sporopolleninin Yapısı ve Kimyası.....	25
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI	31
4.1. Kaynak Araştırması	31
4.1.1. <i>Lycopodium Clavatum</i> sporlarıyla yapılan çalışmalar	31
4.1.2. Ksantat Türevlendirilmiş Adsorbanlarla Yapılan Çalışmalar	35
4.1.3. Ditiyokarbamat Türevlendirilmiş Adsorbanlarla Yapılan Çalışmalar	41
4.2. Çalışmanın Amacı	46
5. MATERYAL VE METOD.....	48
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	48
5.2. Kullanılan Aletler	48
5.2.1. Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi.....	48
5.2.2. pH metre.....	49
5.2.3. Çalkalayıcı.....	49
5.3. Adsorbanların Hazırlanması	50
5.3.1. Sporopolleninin Hazırlanması.....	50
5.3.2. Çözünmez Ksantat–sporopollenin (Ksan- Sp) Formunun Hazırlanması	50
5.3.3. Ditiyokarbamat Bağlı Sporopolleninin (DTC-Sp) Hazırlanması.....	51

5.3.3.1. Diaminoetil-Sporopolleninin (DAE-Sp) Hazırlanması	51
5.3.3.2. Ditiyokarbamat - Sporopolleninin (DTC-Sp) Hazırlanması.....	52
5. 4. Çözeltilerin Hazırlanması	52
5.4.1. 1000 µg/mL'lik Stok Bakır Çözeltisinin Hazırlanması	52
5.4.2. 1000 µg/mL'lik Stok Kurşun Çözeltisinin Hazırlanması	53
5.4.3. 1000 µg/mL'lik Stok Kadmium Çözeltisinin Hazırlanması	53
5.4.4. 100 µg/mL'lik Standart Çözeltisinin Hazırlanması	53
5.4.5. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması.....	53
5.4.6. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması	53
5. 5. Adsorpsiyon Çalışmaları	54
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	55
6.1. pH'nın Etkisi	55
6.2. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi	58
6.3. Derişimin Adsorpsiyona Etkisi.....	60
6.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi	62
6.5. Adsorpsiyon İzotermeleri	65
6. 6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	79
6.7. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri.....	90
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	96
8. KAYNAKLAR	98

1. GİRİŞ

Biyosferde yaşayan canlı organizmaların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için biyokimyasal reaksiyonlarda periyodik cetvelde yer alan pek çok metallere ait iyonların hayati işlevler gördüğü bilinmektedir. Bu elementler eser miktarlarda bulunsalar da, yaşamsal açıdan gereklidir. Bu temel elementlerin sağlanmasında yetersizlik söz konusu olması halinde canlı yaşamıyla ilgili bazı sınırlamaların ortaya çıkması muhtemeldir. Fazla olduğunda ise bu metallerin bir takım toksik etkileri dolayısıyla yine canlı yaşamını sınırlayan yada olumsuz etkileyen sonuçlarla karşılaşılır. Bu nedenle bütün temel elementler için optimum bir doz değeri vardır.

Fakat bu optimum değer farklı elementler için oldukça geniş bir değişkenlik gösterir. Örneğin demir ve bakır yaşamımız için gerekli temel iki elementtir. Ancak vücudumuzda bulunan demir miktarı yaklaşık 5g kadar iken, bakır için sadece 0.08 g kadardır. Yani toksiklik demir için düşük iken bakır için yüksek seviyededir. Toksikliklerdeki değişkenlik elementlerin kimyasal açıdan farklılıkları ile ilgilidir. Bakır genellikle Cu^{+2} formunda bulunur. Metalin bu formu proteinlerin histidin yan zincirleri de dahil olmak üzere azot içerikli bazlarla kuvvetli kompleksler oluştururlar. Fakat demirin genel oksidasyon formları olan Fe^{+2} veya Fe^{+3} için azotlu bazlarla bu tür bir kuvvetli bağlanma söz konusu değildir. Bu yüzden bakır proteinlerin önemli konumlarına bağlanarak bozucu etki yapmada daha fazla etkilidir. Demirin fazlalığı da zararlı olup, fazla olması durumunda radikalik oksijen üretimi katalizlenebilmekte ve kısmen de bakterilerin büyüme hızlarını uyarmak suretiyle yeni enfeksiyonların oluşmasına neden olabilmektedir. Krom elementi vücut için eser miktarda gerekli temel bir element olmasına karşın, özellikle Cr^{+6} oksidasyon basamağına sahip formu güçlü bir kanserojen etkiye sahiptir (Spiro ve Stigliani,1996).

Bütün metaller çevresel açıdan doğal bir döngüye sahiptir. Bu döngüde metallerin bitkiler yada mikroorganizmalar tarafından alınıp işlenmesi de dahil olmak üzere birçok mekanizma söz konusudur. Fakat bu doğal biyokimyasal döngü

özellikle insanlardan kaynaklanan müdahalelerle altüst edilmektedir. Mesela madencilik ve metalurji bronz çağına kadar uzanan gelişmelerdir. Ancak özellikle sanayi devrimiyle birlikte metal kirlilikleri olağanüstü artmıştır.

Metallerin biyojeokimyasal döngüsü sedimantasyon veya metalin yerkabuğuna zararsız bir şekilde gömülmesiyle sonuçlanır. Ancak günümüzde oldukça büyük miktarlardaki metal üretimi ve kullanımının yaygınlığı bu döngüdeki metal miktarını doğal geri çevrimi zorlaştıracak ölçüde artırmıştır. Bugün bilinen elementlerin 84 tanesi metaldir ve toksik olanların sayısı toksik olmayanların sayısından fazladır. Sağlık açısından hassas ve kesin değerler olduğu göz önüne alındığında özellikle ağır metal kirliliklerinin önemli bir sorun olduğu anlaşılmaktadır (Spiro ve Stigliani, 1996 ; Gündüz, 1994).

Sb, Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Hg, Se, Tl, U, V ve Zn elementleri ağır metaller olarak nitelenirler. Bu elementlerden bir kısmı ametal olmasına rağmen ağır metaller gurubu içerisinde değerlendirilmektedir (Uslu, 1987).

Ağır metaller gerek iyon halinde gerekse bileşik halinde suda çözünürler ve vücuda alındıklarında hızlı bir şekilde canlı organizma tarafından absorplanırlar. Absorpsiyonu takiben ağır metaller hayati hücrenel bileşenler olan proteinlere, enzimlere ve nükleik asitlere bağlanabilmekte ve bu yapıların işlevlerini bozabilmektedirler. İnsanlarda bazı ağır metallerin küçük miktarları bile bir takım sağlık sorunlarına yol açabilmektedir. Bu bakımdan ağır metaller oldukça toksiktirler (Wayne, G. ve ark. 1998).

Özellikle bakır , kurşun , kadmiyum çinko gibi endüstriyel atıklardan kaynaklanan ağır metal kirliliklerinin akarsulara karışması çevresel açıdan önemli bir problem oluşturmaktadır (Meunier ve ark. 2003). Metaller sulu ortamlara doğal yollardan veya insanların neden olduğu kaynaklardan geçebilmektedir. İnsan kaynaklı metal kirliliklerine daha çok endüstriyel atık sulardaki ağır metal kirlilikleri neden olur. Metal kirliliği içeren su kaynakları üç grupta toplanabilir. Birinci grup, maden ocakları işletmeleridir. Fe, Cu, Zn, Pb, Ag, Au, U gibi metalleri içeren cevherlerin gerek topraktan çıkarılması gerekse işlenmesi esnasında oldukça fazla su kullanılır. İkinci grup kirleticiler metal endüstrileridir. Demir çelik endüstrisi, bakır,

krom, çinko, endüstrilerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve bu da toksik metallerin suya geçmesine neden olur. Üçüncü grupta ise metal kaplama sanayii, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler sanayii, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, tüfek, makine ve boya endüstrilerinden kayaklanan atık su kaynakları yer alır (Göde,2002) .

Günümüzde ağır metal kirliliklerini gidermeye yönelik pek çok teknik uygulanmaktadır. Bunlar arasında çöktürme, elektro-biriktirme, elektro-koagülasyon, membranla ayırma işlemleri, solvent ekstraksiyon yöntemi, iyon değiştiricili yöntemler, adsorpsiyon ve biyosorpsiyon tekniklerini saymak mümkündür. Ancak yukarıda bahsedilen ayırma teknolojileriyle ilgili uygulamalarda oldukça pahalı olmaları veya metal iyonlarının seviyesini istenen seviyeye indirmede yetersiz olmaları problemleriyle karşılaşılmaktadır. (Meunier ve ark. 2003).

Bu nedenle ağır metallerin giderilmesi için ucuz alternatif teknolojilerin yada doğada bol bulunan ekonomik inorganik veya organik alternatif sorbentlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır (Bailey ve ark. 1999, Kumar ve ark. 2000).

Çevresel açıdan önemli toksik organik ve inorganik kirleticilerin yolaçtığı kirliliklerin kontrol altında tutulması ve belirlenen sınır düzeylere çekilebilmesi veya tamamen giderilebilmesi sağlık ve ekolojik dengeler açısından daha etkili ayırma tekniklerini gerekli kılmaktadır. Bunun yanı sıra kompleks matris yapısına sahip ortamlarda hassas analizlerin yapılabilmesinde geliştirilmiş elektronik cihazların tekbaşına yeterli olamayacağı anlaşılmıştır. Bütün bunları sağlamak üzere yeni ayırma ve zenginleştirme tekniklerinin geliştirilmesinde adsorpsiyon teknikleri ve adsorbanların önemi artmıştır (Bailey ve ark. 1999; Kantipuly 1990). Ayrıca yeni adsorbanların geliştirilmesinin eser element analizlerinde önemli katkılar sağlayacağı söylenebilir.

İyon değiştirici reçineler ve şelatlaştırıcı polimerler giderek belirli teknik uygulamalara özel hale getirilmeye çalışılmaktadır (Pereira ve ark.,2003). Şelat oluşturan polimerik yapılar genel olarak oksijen, azot ve kükürt atomu içerirler. Bu fonksiyonel guruplar kimyasal olarak veya monomerik ligandların

polimerleştirilmesi ile adsorbanın yapısına katılırlar (Kantipuly, 1990). Yapılacak bir çalışmada kullanılacak şelatlaştırıcı polimerle ilgili karar verilirken Lewis asit-bazlığına ve bunların yumuşak veya sert olma özelliğine dikkat edilmelidir (Pearson,1963). Buna göre örneğin uranyumun (sert Lewis asidi) giderilmesi ile ilgili bir çalışmada oksijen içerikli fonksiyonel grup bulunduran bir adsorbanın kullanılması yerinde olacaktır. Benzer şekilde Cu, Pb, Cd ,Hg, Ag gibi yumuşak Lewis asitlerinin giderilmesi ile ilgili yapılacak bir çalışmada da kükürt içerikli fonksiyonel grup bulunduran bir şelatlaştırıcı polimerin kullanılması mantıklı olacaktır (Kantipuly, 1990; Spiro ve Stigliani, 1996).

Bu çalışmada da yumuşak Lewis bazı özelliğindeki kükürt içerikli fonksiyonel gruplar olan ksantat ve ditiyokarbamat fonksiyonel grupları sporopolleninin polimerik yapısına kazandırılarak yeni bir adsorban elde edilmiş ve geliştirilen bu adsorbanların ağır metal kiriliklerinin giderilmesindeki etkinlikleri araştırılmıştır.

2. ADSORPSİYONUN TEORİSİ, TERMODİNAMİĞİ VE DİNAMİĞİ

2.1. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Tipleri

Bir katı ya da bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına adsorpsiyon denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan cisme adsorplanmış madde, adsorplayan maddeye de adsorban ya da adsorplayıcı madde adı verilir.

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir.

Gazların katılar tarafından adsorplanmasının incelenmesi sonucunda, başlıca iki tip adsorpsiyonun varlığı saptanmıştır; bunlar fiziksel adsorpsiyon ve aktive edilmiş adsorpsiyonda denilen kimyasal adsorpsiyondur (Berkem, 1986).

Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma kuvvetleri London dağılıma kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri gibi van der Waals kuvvetleri şeklindedir. Bu etkileşimler uzaktan etkilidir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorlandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpiyle aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilir ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır.

Kimyasal adsorpsiyonun kısaltılmış şekli olan kemisorpsiyonda, moleküller ve atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve substrat yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar.

Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kemisorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir. Kemisorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir (Atkinson 1990).

Örneğin hidrojen platin üzerinde parçalandığı zaman hidrojen atomlarına ayrışır. Platin bu sebeple hidrojenlenme tepkimeleri için etkin bir katalizördür (Mortimer, 2004).

Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından. Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kemisorpsiyon ise ancak karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilmektedir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir (Berkem,1986). Atom veya moleküllerin tek tabaka olarak yüzeyde adsorplanabildiği ve adsorplanan moleküllerin ayrışmadığı durumlarda her iki adsorpsiyon türüne de Langmuir izotermi uygulanır (Mortimer, 2004).

Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam yüzeyine tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir (Berkem, 1986). Eskiden kemisorpsiyonu fiziksel adsorpsiyondan ayırmak için başlıca ölçüt, adsorpsiyon entalpisi idi. -25 kJ mol^{-1} den daha az negatif değerler fizisorpsiyonu yaklaşık -40 kJ mol^{-1} den daha negatif değerler ise kemisorpsiyonu belirtmek için sınır alınıyordu. Bununla birlikte bu ölçüt tamamen kusursuz değildir ve günümüzde, adsorplanan türleri belirleyen spektroskopik yöntemler mevcuttur (Atkinson, 1990).

2.2. Çözünmüş Maddelerin Katılar Tarafından Adsorpsiyonu

Bir çözeltilerde çözünmüş madde ve çözücü, katı tarafından adsorplanabilir. Çözünmüş bir maddenin adsorpsiyonu iki şekilde gerçekleşebilir:

- A. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon,
- B. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

A. Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon

Bir çözeltide çözünmüş bir madde yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılım gösterebilir. W. Gibbs tarafından şu sonuç bulunmuştur: yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimini arttıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyonun pozitif, ikinci halde ise negatif olduğunu ifade etmiştir.

B. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

Kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise, bir çok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre bir çok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Örneğin; su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki elektrik yükü sebebiyle yüzey, suda bulunan zıt yüklü iyonları adsorplar (Berkem,1986).

2.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon verileri adsorplanan maddelerin değişik konsantrasyon aralıkları için çeşitli adsorpsiyon modelleri kullanılarak yorumlanabilir. Bu modeller arasında adsorpsiyon yoğunluğunu (birim adsorban ağırlığı başına tutulan metal miktarı) maddenin çözelti fazındaki denge konsantrasyonuyla (C_e) ilişkilendiren Langmuir ve Freundlich izotermi en bilinen modellerdir.

Langmuir Modeli :

Langmuir izoterm modeli sınırlı sayıda benzer konumlara sahip bir yüzeyde tek tabakalı bir adsorpsiyon olduğu durum için geçerlidir. Langmuir modeli şu varsayımlar üzerine kurulmuştur.

- Adsorplanabilecek yüzey konumları sayısı sabittir,
- Adsorban yüzeyinde meydana gelen maksimum adsorpsiyon, tek tabakalı doygun bir adsorpsiyon tabakası ile temsil edilir,
- Adsorpsiyon serbest enerjisi sabittir ve adsorplanan yüzeyden bağımsızdır,
- Adsorban yüzeyine ait düzlemde adsorplanan maddenin geçmediği varsayılır,
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir,
- Adsorpsiyon hızı madde konsantrasyonu ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile orantılıdır (Berkem, 1986; Reed, 1993; Jain, 2002).

Langmuir izoterm eşitliklerinin çıkarılması :

Yüzey koordinasyon reaksiyonu,



olsun. Burada C_e adsorplananın denge çözelti konsantrasyonu, X katı yüzeyindeki adsorpsiyon konumunu temsil etmektedir. Bu reaksiyonun kütle kanunu,

$$K_{ads} = [XC_e] / [X] [C_e] \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir. X için kütle denkliği,

$$Q^0 = X + XC_e \quad (3)$$

şeklindedir. Yüzey konumlarının termodinamik aktivitelerinin, konsantrasyonlarıyla doğru orantılı olduğu ve adsorpsiyon yapan toplam yüzey konum sayısının sabit olduğu varsayılarak kütle kanunu ve kütle denkleği eşitlikleri birleştirilirse, Langmuir eşitliğini temsil eden bir eşitlik elde edilir,

$$q = Q^0 K_{ads} C_e / 1 + K_{ads} C_e \quad (4)$$

Burada Q^0 katı yüzeyde toplanan $[XC_e]$ miktarıdır. q daha çok yüzey konsantrasyonu veya yüzey yoğunluğu olarak nitelenir. Q^0 tek tabakayla kaplanmış yüzeyin maksimum yüzey yoğunluğunu temsil eder.

Langmuir izotermi adsorpsiyonun serbest enerjisini yüzeyin kaplanmasından bağımsız kabul eder. Yüzeyin doygunluğu ($q = Q^0$) yüksek C_e değerlerinde gerçekleşir. Doygunluk halinin sağlandığı C_e değerinden daha düşük C_e değerlerinde konsantrasyonla doğrusallık gösteren bir adsorpsiyon gözlenir (Reed ve Matsumoto,1993) . (4) eşitliğinin doğrusallaştırılmış formu,

$$C_e/q = 1/K_{ads}Q^0 + C/Q^0 \quad (5)$$

şeklindedir. Buradan grafiksel olarak K_{ads} ve Q^0 değerleri bulunabilir.

Langmuir izotermine ait eşitliğin Lineer formu,

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b.Q^0.C_e} \quad (6)$$

şeklinde de düzenlenebilir. Burada,

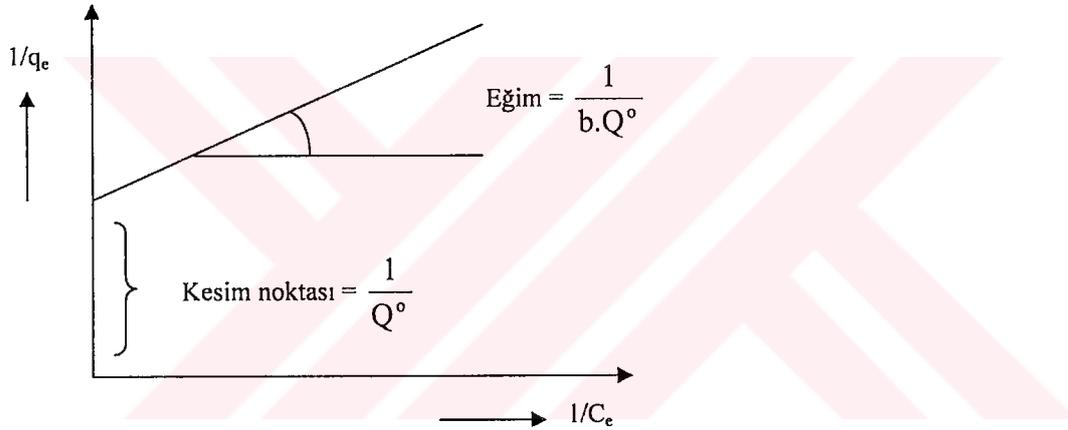
q_e : Denge anında adsorplanmış miktar (mmol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

Q^0 : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi sabiti / tek tabakalı yüzey oluştuğunda oluşan maksimum yüzey yoğunluğu (tek tabaka kapasitesi) / doygunluk sabiti (mmol/g)

b : Denge bağlanma sabiti (L/mmol)

Bu denkleme göre $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Elde edilen bu doğrunun kesim noktasından $1/Q^0$ değeri, eğiminde de $1/b.Q^0$ değerleri elde edilebilir. Buradanda Q^0 ve b değerleri kolaylıkla hesap edilebilir. Langmuir izotermine ait grafiksel gösterim aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Jain 2002).



Langmuir izotermelerinin başlıca karakteristikleri denge parametresi olarak anılan ve birimsiz bir sabit olan r sabiti ile verilir (Özacar ve ark.,2003). Ayrıca r değerleri adsorpsiyonun etkinliğinin de bir ölçüsüdür (Singh ve ark.,2003). Bu sabit değer aşağıdaki eşitlik ile tanımlanır,

$$r = 1/(1 + bC_0) \quad (7)$$

Burada b (L/mg) Langmuir sabiti, C_0 (mg/L) ise en yüksek metal başlangıç konsantrasyonudur. r değerleri adsorpsiyon izotermine uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. Eğer $r > 1$ ise adsorpsiyon izotermi uygun değildir. $r = 1$ olduğunda doğrusallık vardır. $0 < r < 1$ durumunda adsorpsiyon izotermi uygundur. $r = 0$ olduğu durumda ise tersinmezlik durumundan bahsetmek mümkündür (Özacar ve ark., 2003).

Freundlich Modeli :

Freundlich eşitliği izotermal adsorpsiyon için uygulanır. Bu eşitlik heterojen yüzey enerjilerinin özel bir durumudur. Langmuir eşitliğinde enerji terimi olan b Freundlich eşitliğinde (adsorpsiyon ısısındaki ani değişimler dolayısıyla) adsorplanmış yüzeyin (q_e), bir fonksiyonu olarak değişir. Freundlich izotermi orijinalinde temel bir eşitlik olarak türetilmiştir. Ancak daha sonra Freundlich eşitliğinin, adsorpsiyon enerji değeri ΔG ile $\Delta G + d\Delta G$ arasında değişen bir bağın oluşma ihtimali varsayımından hareketle de türetilebileceği gösterilmiştir. Bu ihtimal $\exp(-\Delta G/RT)$ ile doğru orantılıdır. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi;

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (8)$$

şeklindedir. Burada; q_e ve C Langmuir eşitliğindeki şekliyle tanımlı terimlerdir.

Freundlich denklemi ile deneysel veriler değerlendirilirken denklemin logaritmik formu kullanılır ve,

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

şeklinde gösterilir. Burada.,

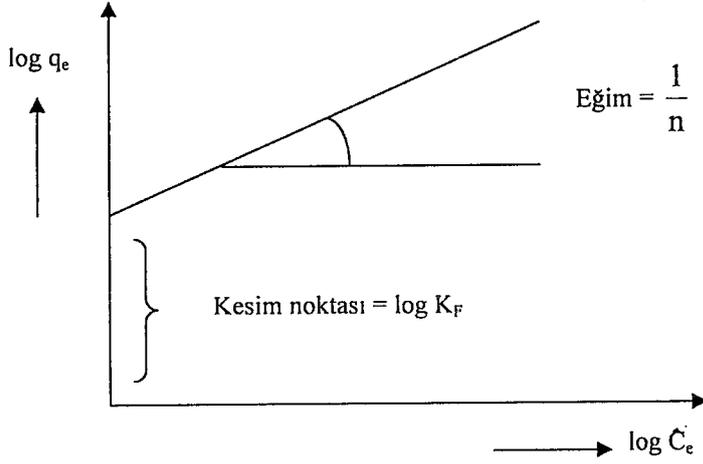
q_e : Denge anındaki adsorplanmış miktar (mmol/g)

C_e : Adsorplanan maddenin denge konsantrasyonu (mmol/L)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesiyle ilgili Freundlich sabiti.

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili sabittir.

Freundlich eşitliğinin bu şekli için $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiği çizildiğinde eğimi $1/n$ ve kesim noktası $\log K_F$ olan bir düzgün doğru elde edilir (Jain, 2002). Bu grafiğin temsili gösterimi aşağıdaki gibidir.



K_F değerleri aynı zamanda adsorpsiyon bağının kuvvetiyle ilişkilendirilebilecek bir sabittir. n değerleri ise bağ dağılımıyla ilgili bir sabittir.

$n < 1$ olduğunda bağ enerjisi yüzey yoğunluğuyla artar

$n > 1$ olduğunda bağ enerjileri yüzey yoğunluğuyla azalır.

$n = 1$ olduğunda bütün yüzey konumları birbirine denktir.

$n = 1$ olduğunda Q^0 sonsuza giderken veya $b \ll 1$ iken Freundlich eşitliği matematiksel olarak Langmuir eşitliğine denktir.

$n > 1$ olma durumu en genel durumdur ve muhtemelen yüzey yoğunluğundaki artışla beraber adsorban - adsorplanan etkileşimindeki azalma durumunda gerçekleşir. Bu etkileşimdeki azalma katı yüzeyinde adsorplanan türler arasındaki istenmeyen etkileşimle oluşabilir. Freundlich izotermi katı yüzeyin doygunluk halini değil sonsuz yüzey kaplama durumunu matematiksel olarak ifade eder (Reed ve Matsumoto, 1993).

Freundlich tipi bir adsorpsiyon izotermi adsorban yüzeyinin heterojenliğinin bir göstergesidir. Langmuir tipi bir adsorpsiyon ise yüzeyin homojenliğinin göstergesidir (Reed ve Matsumoto, 1993; Jain ve Sharma, 2003).

Freundlich izotermi sıklıkla deneysel verilerin belirli bir kısmını modellemek için kullanılır. Değişik pH ve iyonik şiddetlerdeki K_F ve n değerlerine genellikle karmaşık bir sistemin açıklanmasında ihtiyaç duyulur (Reed,1993).

D-R (Dubinin-Radushkevich) Adsorpsiyon İzotermi :

D-R adsorpsiyon izotermi Dubinin-Radushkevich ve çalışma arkadaşları tarafından gaz fazından adsorpsiyon için ortaya konan mikro gözenek hacim doldurma teorisine dayanılarak türetilmiştir.

(<http://hermes.umcs.lublin.pl/~awmarcz/awm/ads/DR&DA.htm>).

Gözenek çapı 2 nm den küçük olan gözenekler mikro-gözenekler olarak tanımlanırlar. 2-50 veya bazende 2-100 nm çaplı gözenekler mezo gözenekler olarak nitelenirler. Büyük mikro gözenekler süpermikro gözenekler olarak nitelenirler.

Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyon işlemi mezo ve makro gözeneklerdeki adsorpsiyona göre çok daha güçlüdür. Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelenir. Adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla ($F(r) \propto 1/r^3$) küçük gözeneklerde adsorplanan madde katı madde gözenek duvarlarıyla daha fazla etkileşime girer. Gözenek duvarlarına adsorplananın yakın olması daha büyük gözenekli yapılara göre diğer gözenek duvarlarıyla çok daha zayıf etkileşim olmasına yol açar.

Mikro gözenekli hacim doldurma teorisi Eucken/Polanyi potansiyeli teorisiyle ilgilidir. Bu teoride karakteristik adsorpsiyon potansiyeli eğrisi $a=f(A)$ ile tanımlanır. Burada a adsorpsiyon $A = RT \ln(P_s/P)$ de adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanır. $A=0$ doyunluk noktasıdır. Gazlar için tanımlanan A benzer şekilde çözeltiler için de $A = RT \ln(C_s/C)$ olarak tanımlanır.

D-R izotermi eş boyutlu, tek tip gözenekli yapıya gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlar. Bu yönüyle D-R izotermi Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine benzemektedir.

D-R izotermi ;

$$\ln Q = \ln Q_m - k\varepsilon^2 \quad (10)$$

denklemlerle tanımlanır (Singh ve Pant, 2003). Burada ;

$$\varepsilon \text{ (polanyi potansiyeli) : } RT \ln [1 + (1/C_e)]$$

Q : birim ağırlık başına tutulan metal miktarı (mol/gr),

Q_m : adsorpsiyon kapasitesi (mol/gr),

C_e : metalin denge konsantrasyonu (mol/L),

k : adsorpsiyon enerjisiyle ilgili sabit (mol² /kJ²),

R : gaz sabiti- 8.314 x 10⁻³ kJ/mol.K

T: sıcaklık (K)' tır.

Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir fikir vermezler. Bu noktada adsorpsiyon tipini anlamak üzere D-R izotermi çizilir (Singh ve Pant,2003). D-R izoterminden hesaplanan k değerleri kullanılarak adsorpsiyonun ortalama enerji (E) değeri hesaplanabilir. $[E = (-2k)^{-0.5}]$ formülü ile hesaplanan bu E değerlerinin büyüklüğünden hareketle adsorpsiyon tipine karar verilebilir. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alırsa adsorpsiyonun tipi iyon değişim reaksiyonu ile açıklanabilir. E değerinin E < 8 kJ/mol olarak bulunması durumunda adsorpsiyon tipi zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır (Mahramanlioğlu, 2002).

2.4. Adsorpsiyonun Termodinamiği

Standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişim (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir (Singh, 1988; Catena, 1989; Fraiji, 1992; Chan, 1998).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_D \quad (11)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (12)$$

Burada;

ΔG° = Serbest enerjideki değişim, kJ/mol

ΔH° = Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° = Entropi değişimi, J/K.mol

T = Mutlak sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti = 8.314×10^{-3} kJ/mol.K

K_D = Dağılma sabitidir (cm^3/g).

Dağılma sabiti, $K_D = [(C_0 - C_s)/C_s] \times V/m$ şeklinde tanımlanabilir
(Kilislioğlu,2003). Burada;

C_0 : Başlangıç çözelti konsantrasyonudur (mol/L)

C_s = Çözeltideki metal iyonu denge konsantrasyonu (mol/L)

V = Çözelti hacmi (cm^3)

m = adsorban miktarı (g)

Eşitlik (11) ve (12)'den ;

$$\log K_D = \frac{\Delta S^{\circ}}{2.303R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{2.303RT} \quad (13)$$

elde edilebilir. Bu eşitlik esas alınarak $\log K_D$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden $\frac{\Delta H^\circ}{2.303R}$ ve kesim noktasından da $\frac{\Delta S^\circ}{2.303R}$ değerleri elde edilir. Bu şekilde van't Hoff eşitliğinin grafiksel değerlendirilmesinden ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametrelerini hesaplamak mümkündür.

ΔH° 'nın pozitif değerleri adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. ΔG° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun doğasının kendiliğinden meydana gelen bir işlem olduğunu gösterir. Ancak ΔG° 'nin negatif değeri sıcaklıkla azalıyorsa bu adsorpsiyonun kendiliğinden olabilirliğinin sıcaklıkla ters orantılı olduğunu gösterir. ΔS° 'nin pozitif değerleri adsorpsiyonla çözelti/katı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Adsorplanan maddeyle yer değiştiren katı yüzeyinde adsorplanmış su molekülleri adsorplanan iyonların kaybettiği geçiş enerjisinden daha fazla geçiş enerjisi kazandığından sistemdeki düzensizlik artar. Buna bağlı olarak ΔS° değeri pozitif çıkar. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin artmasını gözenek boyutunun sıcaklıkla artmasına veya adsorban yüzeyinin sıcaklıkla aktive olmasına bağlamak mümkündür (Jain ve Sharma, 2002).

2.5. Adsorpsiyonun Dinamiği

1. Dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli :

1. dereceden adsorpsiyon kinetiği Lagergren'in birinci dereceden hız denkleminde belirlenebilir. Bu denklem kullanılarak adsorpsiyon hız sabiti hesaplanabilir. (Lagergren ve Svenska, 1898).

$$\log(q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2.303} \cdot t \quad (14)$$

Burada q ve q_e karşılıklı olarak t (dak.) zamanındaki ve denge anındaki adsorplanmış metal (mg/g) miktarıdır. k_{ad} (dak^{-1}), Lagergren adsorpsiyon hız sabitidir. Bu eşitlikten hareketle $\log (q_e - q)$ 'ya karşı t (zaman) grafiğe geçirilirse, elde edilecek doğrunun eğiminden adsorpsiyon k_{ad} değeri kolaylıkla hesap edilebilir.

2. Dereceden adsorpsiyon kinetiği modeli :

Lagergren'in 1. dereceden kinetik modeli bütün adsorpsiyon süresinin kinetiğini açıklamakta bazı durumlarda uygunluk göstermemektedir. Bu durumda yalancı 2. dereceden reaksiyon kinetiğini ifade eden aşağıdaki eşitlikle kinetik model araştırılabilir. 2. dereceden adsorpsiyon kinetiği denge adsorpsiyonuna dayanır ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Özacar,2003) :

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (15)$$

Burada k_2 (g/mg.dak) ikinci dereceden hız sabitidir. q_t ve q_e (mg/g) t zamanındaki ve denge anındaki tutulmuş metal miktarıdır. t/q_t değerlerine karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimden q_e değerini kesim noktasından da k_2 değerini bulmak mümkündür.

Parçacık içi difüzyon kinetiği modeli :

Parçacık içi difüzyon kinetiği Weber Morris eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlik :

$$q = k_{id} t^{1/2} \quad (16)$$

şeklindedir. Burada q ($\mu\text{g/g}$) adsorplanan miktarı, t (dak.) zamanı ifade eder. k_{id} parçacık içi difüzyon hız sabitidir (Jain, 2002). q ve $t^{1/2}$ arasındaki doğrusal ilişki parçacık içi difüzyonun adsorpsiyonda etkili olduğunu ve parçacık içi difüzyonun hız belirleyen basamak olduğunu gösterir (Jain, 2002).

3. AĞIR METAL KİRLİLİKLERİ VE DÜŞÜK MALİYETLİ ADSORBANLAR

3.1. Ağır Metal Kirlilikleri

Günümüzde ağır metal kirlilikleri çevresel açıdan en zararlı kirleticiler arasında yer almaktadır. Ağır metal kirliliklerine yol açan değişik kaynaklar arasında kömür yakılması, gübre sanayii, farklı metaller için yapılan maden işletmeciliği gibi çeşitli kaynakları saymak mümkündür.

Çoğu önemli biyokimyasal reaksiyonlarda metaller görev almakta olup, tolere edilemeyecek miktarlarda alındığında önemli toksik etkiler meydana getirirler. Fizyolojik açıdan oluşturdukları toksik etki farklı olsa da ağır metallerin toksik etkileri genelde proteinlerde bulunan sistein yapısına bağlanmalarıyla gerçekleşir (Spiro ve Stigliani 1996).

3.2. Ağır metallerin Giderilmesinde Düşük Maliyetli Adsorbanlar

Sulu ortamlardaki metal iyon kirlilikleri, değişik su kaynaklarının maden, mineral veya taşlardan bu metal iyonlarını taşımalarıyla oluşabilmektedir. Bunun yanında insanların endüstriyel yatırımlardan evsel aktivitelere kadar hayatın her alanında oluşturdukları kirliliklerde metal kirlenmelerinde önemli bir katkıya sahiptir. Ancak bu kirliliklerin sürekli olarak kontrol altında tutulması gerekmektedir. Bu noktada özellikle eser element analizleri büyük önem kazanmaktadır. Eser element kavramı mesela deniz suyu düşünüldüğünde 1 ppm'den daha düşük miktarlar olarak tanımlanır. Fakat deniz suyunda eser element analizlerini bilinen aletsel yöntemleri kullanarak doğrudan yapabilmek; deniz suyunun yüksek tuz oranları ve kompleks matris yapısı dikkate alındığında oldukça zordur. Analistler, tayin edilmesi gereken türlerin çok çeşitli olması ve yapılması istenen tayinlerin

giderek daha özel, yüksek hassasiyette ve doğrulukta talep edilmesine bağlı olarak oldukça zor bir görevle karşı karşıyadırlar. Son yıllarda elektronik yünden geliştirilmiş güçlü analitik cihazlarla eser element analizleri yapılabilmektedir. Ancak deniz suyunda olduğu gibi analiz edilecek numunelerdeki matris etkisi bu cihazlardan elde edilen sonuçların yanlış olmasına sebebiyet vermektedir. Kantipuly ve ark. (1988), nötron aktivasyon analizi, plazma-kaynaklı emisyon ve kütle spektrometrisi, X-ışınları floresans spektrometrisi, atomik absorpsiyon spektrometrisi ve spektrofotometri gibi değişik aletsel metodlarla yapılan tayinlerde matris etkisini göstermişler ve ayırma kimyasının önemi üzerinde durmuşlardır. Eser element analizlerinde en güvenilir sonuçlar, tayin edilecek analitin matris etkisinden kurtarılarak, izole edilmiş halinin tayinlerde kullanılmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu ise iyon değiştiricili ve şelatlaştırıcı reçinelerinde kullanıldığı güçlü ayırma ve zenginleştirme tekniklerini gerektirmektedir. Bu bakımdan ayırma ve zenginleştirme işlemlerinde şelatlaştırıcı polimerlerin önemi giderek artmaktadır (Kantipuly ve ark., 1990). Ancak son yıllarda yapılan araştırmalar ucuz maliyetli olmaları dolayısıyla doğal reçineleri (özellikle mikrobiyal hücreleri) fonksiyonelleştirme veya modifiye etme eğilimine doğru yönelme göstermektedir (Pereira ve Arruda, 2003).

Ağır metal kirlilikleri biyolojik olarak parçalanamamaları ve canlı organizmalarda birikebilme özellikleri dolayısıyla önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır. Sulu ortamlardan ağır metallerin giderilmesinde kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değiştirici ve adsorpsiyon veya birlikte çöktürme/adsorpsiyon gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ancak Ağır metallerin giderilmesinde kullanılan bu teknikler ya yeterli etkinlikte giderme sağlayamamaları veya pahalı olmaları gibi dezavantajlara sahiptirler. Bu nedenle maliyeti düşük alternatif teknolojilerin veya sorbentlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı ihtiyaç ayırma/zenginleştirme teknikleri açısından da hissedilmektedir (Bailey ve ark., 1999).

Düşük maliyetli sorbentleri bol miktarlarda bulunabilen doğal malzemelerden, endüstriyel veya tarımsal atıklardan temin etmek mümkündür. Bir sorbenti düşük maliyetli olarak niteleyebilmek için hazırlanmasıyla ilgili yapılan işlemlere ve yöresel olarak elde edilebilirliğine bakmak gerekir. Genel olarak bir

sorbent, hazırlanmasında az işlem gerektiriyorsa, doğal olarak bol miktarda bulunuyorsa veya endüstriyel bir yan ürün ya da atıksa düşük maliyetli olarak nitelenebilir. Tabii reçine kapasitesinin artırılmasıyla sorbentin hazırlanmasında yapılacak ek işlemlerin maliyetinin karşılanabileceği de gözardı edilmemelidir (Bailey ve ark., 1999). İdeal bir adsorbanda aranan özellikler kısaca özetlenecek olursa şu özellikleri sıralamak mümkündür :

- Kolay elde edilebilir ve ucuz olmalı,
- Düzgün yapılı olmalı
- Kimyasal ve fiziksel kararlılıkta olmalı,
- Etkin ve yüksek tutma kapasitesine sahip olmalı,
- Tanecik büyüklüğü uygun ve tektip (uniform) olmalı,
- Isısal ve mekanik kararlılığa sahip olmalı,

şeklinde özetlenebilir.

Sporopollenin tabii olarak bitkilerden kolaylıkla elde edilebilen doğal bir polimerdir. Sentetik reçinelere göre oldukça düşük maliyetlidir. Ayrıca düzgün yapılı, eşboyutlu taneciklerden oluşan fiziksel ve kimyasal kararlılığa sahip bir yapı sergiler. Sporopollenin fiziksel ve ısı yönünden kararlılığa sahip çapraz bağlarla bağlı büyük molekül ağırlıklı tabii bir polimerdir (Shaw ve ark., 1971). Bütün bunlar göz önüne alındığında sporopollenin alternatif bir adsorban olarak değerlendirilmeye değer bir yapı olarak gözükmektedir.

Literatürde çok çeşitli sorbentlerle yapılmış oldukça fazla araştırma çalışmalarına rastlamak mümkündür. Bu çalışmalarda kullanılan düşük maliyetli sorbentler arasında şunları saymak mümkündür (Bailey ve ark., 1999):

- Kabuk veya tanence zengin malzemeler,
- Lignin (odunsu malzeme),

- Chitin/Chitosan,
- Ölü biyokütle,
- Deniz yosunu/algler/alginatlar,
- Ksantatlar,
- Zeolitler,
- Kil mineralleri,
- Uçucu küller,
- Yeşil algler (*Sphagnum* gibi),
- Kemik jelatini küreleri (bone gelatine beads),
- Yaprak küfleri,
- Demir-oksit kaplı kum,
- Modifiye edilmiş yünler,
- Modifiye edilmiş pamuklar,
- Selülozik malzemeler.

Burada, her bir sorbent için çalışma şartları birbirinden farklı olduğu için hangi tür adsorbanın daha etkili olduğuyla ilgili bir şey söylemek zordur. Çünkü, adsorpsiyon, pH, metal konsantrasyonu, ligand konsantrasyonu, yarışmacı iyonların varlığı, parçacık büyüklüğü gibi çeşitli deneysel şartlara bağlıdır. Ancak bu sorbentlerle ilgili literatürlere bakıldığında chitosan, zeolit, lignin, deniz yosunu gibi malzemelerin yüksek adsorpsiyon kapasiteleri göze çarpmaktadır. Tablo 3.2.'de yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip bazı malzemeler ve adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir (Bailey ve ark., 1999).

Tablo 3.2. Bazı malzemelere ait literatürde rastlanan maksimum adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g) (Bailey,1999).

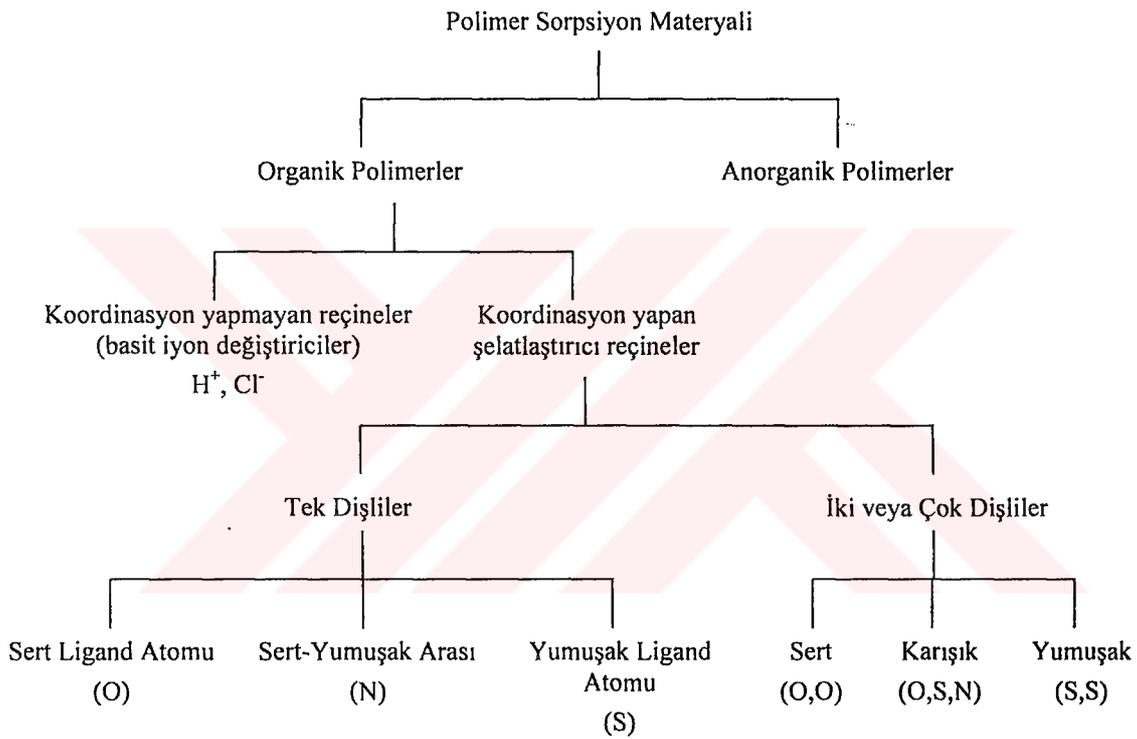
Sorbent	Cd (II)	Cr (III)	Cr (IV)	Hg (II)	Pb (II)
Kabuk (bark)	32	19,45	-	400	182
CPEI pamuk	-	-	-	1000	-
Chitin	-	-	-	100	-
Chitosan	558	92	-	1123	796
Kil	16,50	-	57	-	58
Ölü biyokütle	28	-	-	-	116
Yaprak küfü	-	-	43,0	-	-
Lignin	-	-	-	150	1587
Modifiye yün	87	-17	-	632	135
Yosun	46,65	-	-	-	-
Turba (peat)	5,058	76	43,9	16,2	230
Talaş	-	-	16,05	-	-
Deniz yosunu	215	-	-	-	344
Ksantat	33,27	19,67	-	1,149	18
Zeolit	-	-	0,65	-	155,4

3.3. Şelatlaştırıcı Polimerik Reçineler

Günümüzde iyon değiştiriciler ve şelatlaştırıcı polimerler ayırma işlemlerinde ve elementlerin zenginleştirilme çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Yapılan alışmalar giderek reçineleri belirli ayırma işlemleri için özelleştirmeye veya belirli teknik uygulamalara özel hale getirmeye kaymaktadır. Şelatlaştırıcı reçinelerin sağladığı en büyük avantaj yüksek seçicilik özelliğine sahip olmalarıdır (Pyrzynska ve Trojanowicz., 1999; Pereira ve Arruda., 2003).

Bir metal iyonunun giderilebilmesi için yükünün nötralleştirilmesi veya hidratlaşmış suyunun kısmen veya tamamen yer değiştirmesi gerekir. Bir metalin ekstraksiyon ortamındaki doğası önemlidir. Metalin giderilebilmesinde fonksiyonel

gurubun ve/veya donör atomun doğası ve kompleks yapabilme kabiliyeti de oldukça önemlidir. Bu bakış açısından değerlendirme yapıldığında şelatlaştırıcı polimerleri, giderilecek metal ve şelatlaştırıcı grup/ya da donör atomun kimyasal yapısına göre Şekil 3.3.1.'deki gibi sınıflandırmak mümkündür. Tabii, bu sınıflandırma yönteminin her durumda geçerli olduğunu söylemek mümkün değildir. Aynı şekilde bir şelatlaştırıcı polimerlerin sınıflandırmada birden fazla guruba ait özellikler gösterebileceği de göz ardı edilmemelidir (Kantipuly ve ark., 1990).



Şekil 3.3.1. Şelatlaştırıcı polimerlerin sınıfandırılması ile ilgili şematik gösterimi

Şelat oluşturan guruplar genellikle oksijen, azot ve kükürt atomu içerirler. Azot atomu genellikle primer, sekonder veya tersiyer aminlerde, nitro, nitrozo, azo, diazo nitril, amit ve diğer guruplarda bulunur. Oksijen, genellikle fenolik, karbonil, karboksilli, hidroksil, eter fosforil gibi guruplar içerisinde yer alır. Kükürt ise tiyol, tiyoeter, disülfür, tiyokarbamatlar gibi fonksiyonel guruplar halinde polimerik yapıda yer alırlar (Kantipuly, 1990). Garg ve ark. (1999), çeşitli şelatlaştırıcı reçinelerin

sentez mekanizmalarını ve metal zenginleştirme çalışmalarındaki kullanımlarını derlemişlerdir.

Bu fonksiyonel guruplar kimyasal olarak veya monomerik ligandlarının polimerleştirilmesiyle polimerik yapıya kazandırılırlar. Fonksiyonel guruplar polimerik yapıya kazandırılarak belirli koşullarda belirli metal ya da türlerin ayrılmasını veya zenginleştirilmelerini sağlamak mümkündür (Kantipuly, 1990).

Geleneksel olarak reçineler üç ana kategoride incelenebilir;

- a) Katyon değiştiriciler,
- b) Anyon değiştiriciler,
- c) şelatlaştırıcı polimerik reçineler.

Etkin bir şelatlaştırıcı polimerin kullanılabilmesinde veya analitik bir metod geliştirirken kullanılacak şelatlaştırıcı polimerin seğiminde reçinenin fizikokimyasal özellikleri önemli bilgiler sunar. Bunlar arasında reçinenin ya da metalin asidik veya bazik özellikleri, reçinenin polarize olabilirliği, seğiciliği, sorpsiyon kapasitesi kinetik özellikleri ve mekanik dayanıklılığı sayılabilir. Yapılacak bir çalışmada kullanılabilcek şelatlaştırıcı bir polimerle ilgili karar verirken dikkate alınabilecek esaslardan bir tanesinde Lewis asitlik-bazlık kavramı ve bunların yumuşak veya sertliği kavramıdır (Pearson, 1963).

şelatlaştırıcı polimerlerde bulunan fonksiyonel guruplar genellikle baz olarak davranırlar. Bunlardan oksijen içerenler sert, kükürt içerenler ise yumuşaktır. Azot içeren fonksiyonel guruplar ise yumuşak sert arası orta bir karakter sergilerler. Mesela uranyum sert asit karakterindedir; uranyumun sulu ortamlarda çekilmesinde oksijen içeren fonksiyonel gruplu bir şelatlaştırıcı polimer kullanılabilir. Aynı şekilde kadmiyum, kurşun, bakır, civa, gümüş gibi yumuşak lewis asitlerinin (lewis asitleri aynı zamanda yüksek polarize olabilirlik özelliğine sahiptir) giderilmesinde de kükürt içerikli fonksiyonel gurup bulunduran şelatlaştırıcı polimerleri kullanmak daha mantıklıdır, (Kantipuly, 1990; Spiro, 1996). Fonksiyonel gurupların düşük veya yüksek molekül ağırlıklı olmalarına göre oluşturdukları komplekslerin kararlılık

sabitlerinin farklı olacağı ve bunun da polimerin yapısıyla alakalı olduğu unutulmamalıdır.

Yapılan bu çalışmada ağır metallerin giderilmesinde bahsedilen bu prensipten hareketle kükürt içerikli fonksiyonel gurupların (ksantatların ve ditiyokarbamatların) polimerik matrikse (sporopollenine) bağlanması gerçekleştirilmiştir.

Şelatlaştırıcı polimerlerin kinetik karakteristikleri polimer matrisin yapısına, özelliklerine ve çapraz bağlanma derecesine bağlıdır. Sıradan bir iyon değiştirici reçinede iyon değişimi difüzyon kontrollü ve hızlı bir işlem iken, şelatlaştırıcı bir polimerde ya parçacık difüzyon mekanizmasıyla veya ikinci dereceden bir kimyasal reaksiyonla kontrol edilebilen daha yavaş bir işlem olarak meydana gelmektedir. Kompleksleşme ve sorpsiyon işlemi için yüzey fonksiyonel guruplarının bulunması yeterli değildir; aynı zamanda metalin şelatlaşabilmesi için sterik engel olmaksızın kolaylıkla ulaşılabilir olması gerekir. Bu yüzden reçine parçacıklarında birçok yüzey fonksiyonel gurupların kompleksleşmeye katılmamaları nedeniyle denge sağlanamamaktadır. Çeşitli sorbentlerle ilgili kinetik özellikler göz önüne alındığında en iyi adsorbanların hidrofilik özellikli makrogözenekli kopolimerler, selüloz veya lifli malzemeler olacağı açıktır (Kantipuly, 1990).

Bizim yaptığımız çalışmada da yapısında bol miktarda -OH gurubu bulunduran *Lycopodium Clavatum* sporlarından elde edilen sporopollenin hidrofilik özelliği göz önüne alındığında kinetik açıdan sağlayacağı avantajlar nedeniyle yapılacak kimyasal modifikasyon ile adsorpsiyon için önemli materyal olabilme özelliği ele alınmıştır.

3.4. Sporopolleninin Yapısı ve Kimyası

Yosun, eğrelti otu sporları ve birçok polen tanecikleri bir biyopolimer olan sporopollenini de içeren bir tabakaya sahiptir. Bu tabakaya sporoderm, exine denir. Sporopollenin enzimatik parçalanmalara ve kuvvetli asidik veya bazik ortamlardaki

hidrolitik bozunmalara karşı oldukça dayanıklıdır (Martin ve Juniper, 1970). Sporopollenini tek tip bir makromolekül olarak tanımlamak mümkün değildir. Pteridophyta ve spermatophyta'dan türetilen sporopollenin üzerine yapılan Infrared spektroskopi ve ^{13}C NMR spektroskopisi çalışmaları, sporopolleninin yapısında alifatik, aromatik, hidroksil, karbonil/karboksil ve eter fonksiyonel gruplarının değişik oranlarda var olduğunu göstermiştir (Wilmesmeier ve ark., 1993). Sporopollenin büyük ölçüde açıl lipit ve fenilpropanoid prekürsörlerden (yapılardan) oluşur (Wierman ve Gubatz, 1992; Piffanelli ve ark., 1998; Ahlers ve ark., 2000). Sporopolleninin polimerik yapısı içerdiği çapraz bağlar da dahil olmak üzere belirsizliğini hala korumaktadır.

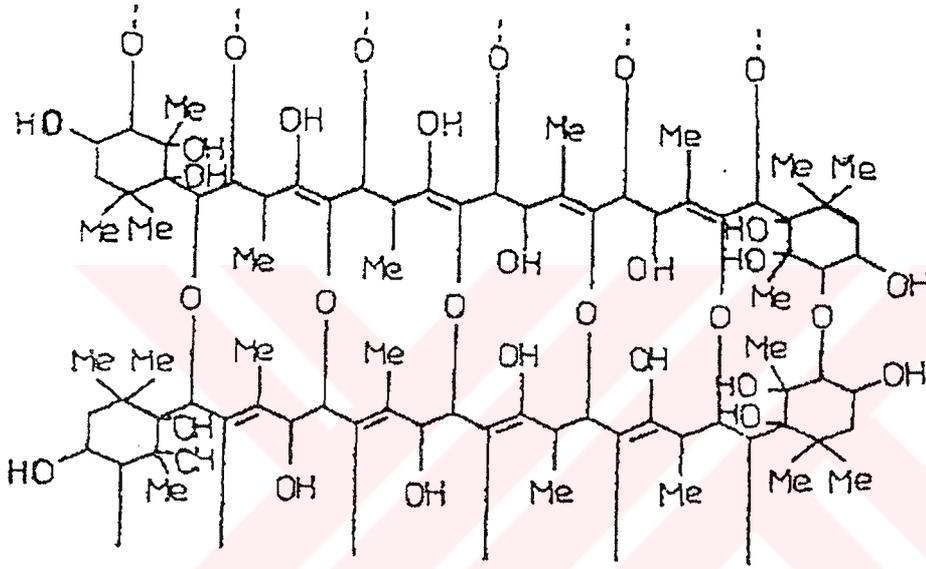
Sporopolleninin sentez mekanizması tam olarak bilinmemekle birlikte bileşimlerindeki benzerlik dolayısıyla suberine benzer bir biyosentetik orijine sahip olduğu düşünülmektedir (Kroken ve ark., 1996). Fakat Suberinin aksine sporopollenindeki exine yapı genellikle selülöz/pektin yapıda olan intine yapının üzerinde yer alır. Exine yapı kısmen veya tamamen aminoetanol ile çözünüleştirilebilmektedir (Southworth, 1974). Spor ve polenleri saran çok tabakalı sporopollenin, yapısal olarak çok çeşitlilik gösterir. Ayrıca gözenekli yapısı simetriktir (Bohne, G. ve ark., 2003).

Polen ve spordardan elde edilen sporopolleninler yüksek pH değerlerine dayanıklı olmaları, nispeten eşboyutlu yapıları ve mekanik dayanıklılıkları dolayısıyla bir adsorban olarak avantajlara sahiptir. Sporopollenin yüksek hidrofilik grup içeriğiyle primer gurupların takılmasına ve katıfaz biyopolimerlerin sentezine imkan tanır (Mackenzie ve Shaw 1980; Adamson ve ark. 1983). Ayrıca sporopollenin yapısına kromatografik uygulamalara uygun ligand immobilizasyonu da mümkün olmaktadır (Ersöz ve ark., 1995; Vural ve ark., 1995; Çengelöglu ve ark., 1998).

Yapılan bir çalışmada saccinin dış yüzeyinde yer alan sexine yapının oldukça geçirgen, büyük moleküllerin geçişine müsaade eden bir mikrofiltre olduğu belirtilmiştir. Kromatografik uygulamalar ve immobilizasyon için sacci yapısında bulunan iç spropollenin yüzeyinin geniş ve kolay erişilebilir olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca saccinin mekanik olarak sağlam olduğu gözlemlenmiştir. Nexine, yapısının ise ultrafiltre membran özellikte olduğu belirtilmiştir (Bohne, G., 2003).

Spor büyüklüğünün tanecikten taneciğe değişmediği bilinmektedir. *Lycopodium Clavatum* sporları 20 mikronluk eş boyutlu tanecikli yapıya sahiptir (Pehlivan, 1991). *Lycopodium Clavatum* yapısında bulunan sporopolleninin $C_{90}H_{144}O_{27}$ şeklinde bir stokiyometriye sahiptir. Sporopolleninin karotenoidlerden türetilen yapısı aşağıda Şekil 3.4.1.'de verilmiştir (Pehlivan, 1991).



Şekil 3.4.1 Sporopolleninin karotenoidlerden türetilen yapısı (Pehlivan,1991)

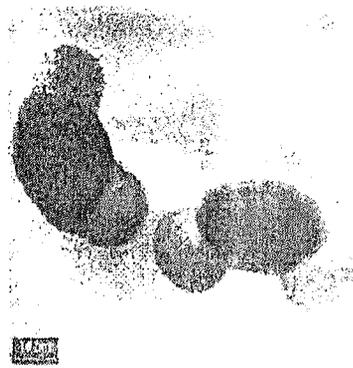
Sporopollenin hem hidrofobik hem de hidrofilik fonksiyonlar gösterir. Suda kolaylıkla ıslanabilir olmasına rağmen şişme özelliği azdır. Alkoller ve aminler gibi amfifilik sıvılarda çok iyi şişer. Amfifilik moleküller arasında alkoller, fenolik bileşikler, asit ve alkali aromatik molekülleri, proteinleri sayabiliriz. Bu moleküller sporopollenin üzerine sulu çözeltilerden tersinir bir bağlanma ile immobilize edilebilir (Woehlecke ve ark., 2002).

Exine yapıda genelde iki hava keseciği ve bir merkez mikro kapsül yapı bulunur (Şekil 3.4.2). Yapılan bir çalışmada floresan bir madde ile muamele edilen çam polenlerinden elde edilmiş exine yapıdaki hava kesecikleri herhangi bir lag faz bile tespit edilemeden floresan maddeyi yapısına almıştır. Bu da oldukça geçirgen yapısından kaynaklanmaktadır (Şekil 3.4.3.). Merkezi mikro kapsül yapı için

geçirgenlik katsayısı geniş bir aralıkta yer alır. Geçirgenlik katsayısı çoğunlukla Stokes yarı çapına bağlıdır (Ehwald ve ark., 2002).

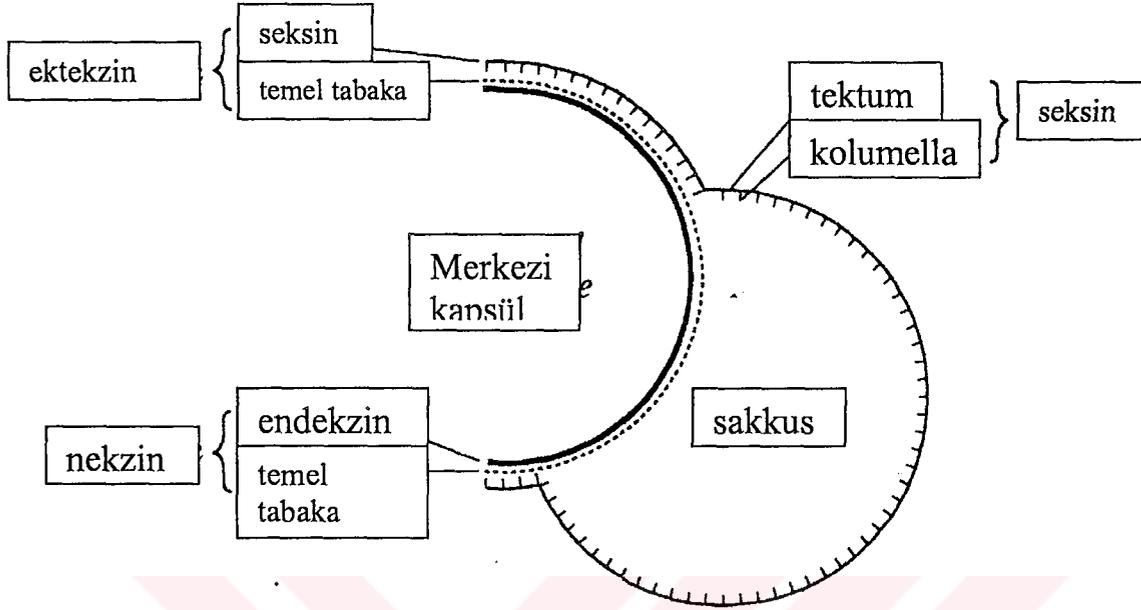


Şekil 3.4.2 Çam polenlerinden elde edilmiş exine yapının SEM fotoğrafı (Ehwald ve ark., 2002).



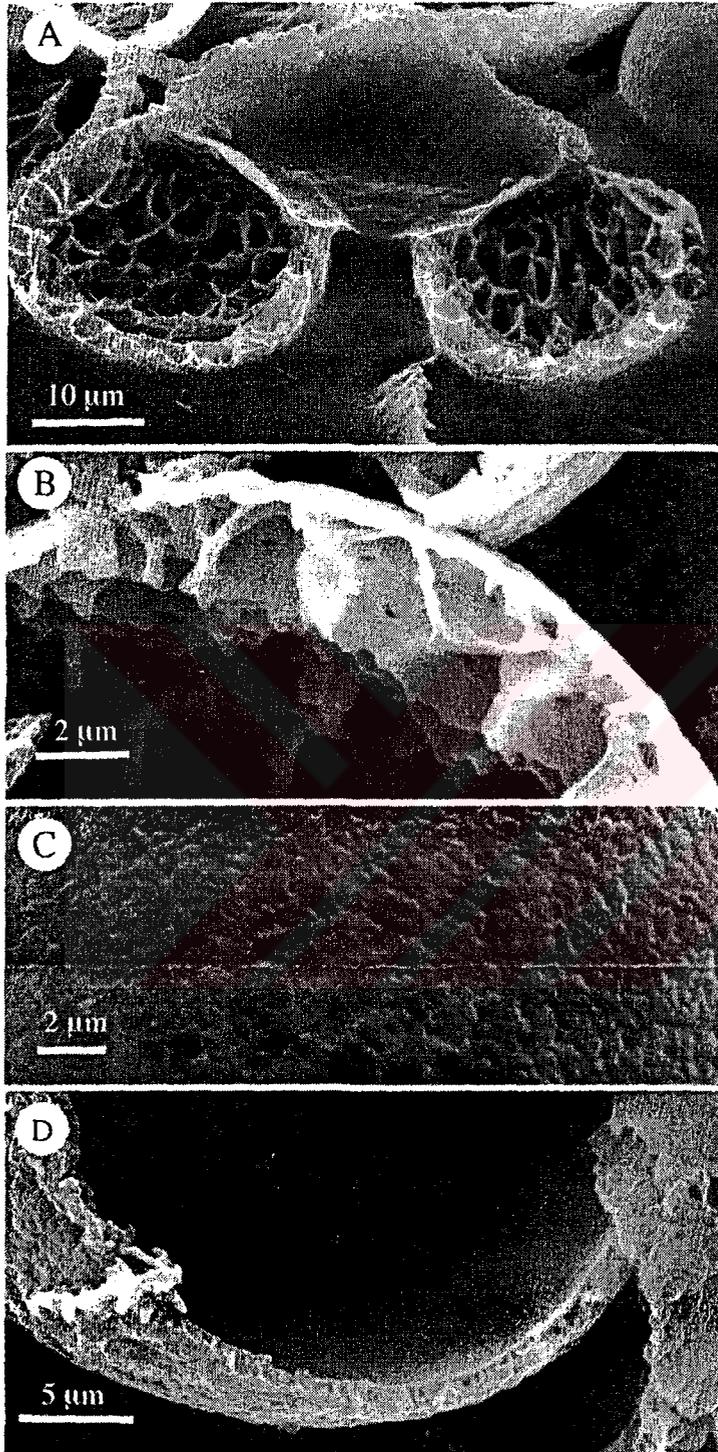
Şekil 3.4.3. Çam poleninden saflaştırılmış exine yapının Floresan çözelti içerisindeki görünümü (Ehwald ve ark., 2002).

Şekil 3.4.4'te çam exininde bulunan sporopollenin yapısı şematik olarak gösterilmiştir (Bohne ve ark., 2003).



Şekil 3.4.4. Çam exininde bulunan sporopollenin şematik yapısı.

Şekil 3.4.5.'te Çam polenlerinden elde edilen exine yapıya ait Taramalı Elektron Mikroskopu görüntüleri görülmektedir (Bohne ve ark., 2003). Şekil 3.4.5.(A)'da merkez kapsüle ait bir parçadan çekilmiş, merkez kapsül tabakasına ait tek tarafı sacci'li görüntüsü görülmektedir. Şekil 3.4.5.(B) saccus'a ait bal peteği şeklinde ki destek yapısını da gösteren yakın plan yüzey görüntüsüdür. Şekil 3.4.5.(C) saccus' u çevreleyen sexine yapının yüzey görüntüsüdür. Şekil 3.4.5.(D)'de merkez kapsülün yoğun yapısı olan nexine yapı ve dış yüzeydeki gözenekli sexine yapının birlikte görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.4.5.'te Çam polenlerinden elde edilen exine yapıya ait Taramalı Elektron Mikroskopu görüntüleri

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI VE ÇALIŞMANIN AMACI

4.1. Kaynak Araştırması

4.1.1. *Lycopodium Clavatum* sporlarıyla yapılan çalışmalar

Literatürde, *Lycopodium Clavatum* sporlarından hazırlanan değişik reçinelerin ayırma teknikleri açısından alternatif adsobanlar olarak değerlendirildiği çalışmalar yer almıştır. Bu amaca yönelik olarak *Lycopodium Clavatum* sporlarından elde edilen sporopollenin değişik kimyasal modifikasyonlarla anyon, katyon ve ligand değiştiriciler olarak hazırlanmış ve ayırma teknikleri açısından özellikleri değerlendirilmiştir.

Pehlivan ve Yıldız (1988), yaptıkları çalışmada sporopollenin yapısına 1,2-diaminoetil fonksiyonel grubu bağlayarak anyon değiştirici, sülfon grubu bağlayarak katyon değiştirici ve karboksil grubu bağlayarak ta ligand değiştirici reçineler hazırlamışlardır. Hazırladıkları anyon değiştirici reçineyi nükleotidlerin, katyon değiştirici reçineyi amino asitlerin, ligand değiştirici reçineyi de nükleotidlerin, nükleositlerin, aminlerin ve bazı geçiş elementlerinin ayrılmasında kullanmışlardır.

Ersöz ve ark. (1989), Bakır (II) yüklü gliksim bağlanmış *Lycopodium Clavatum* reçinesi hazırlayarak nükleositlerin, nükleik asit bazlarının ve aminlerin iyon değiştirme kromatografisi yöntemiyle ayrılmalarını çalışmışlardır. Bu modifikasyonda gliksim grubunun bağlanması diaminötil-sporopollenin (DAE-Sporopollenin) üzerinden gerçekleştirilmiştir.

Yıldız ve ark. (1993), aynı reçinenin Kobalt (II) yüklü şekli üzerinde nükleositlerin ve nükleik asit bazlarının ligand değişim kinetiklerini çalışmışlardır.

Ersöz ve ark. (1993), monokloro-anti-glioksimli-DAE-Sporopollenin ve dikloro-anti-glioksimli-DAE-sporopollenin reçinelerini hazırlamışlardır. Daha sonra bu reçineler Cu(II) ve Ni(II) yüklenmiş hale getirilerek ligand değiştirici reçineler olarak hazırlanmıştır. Elde edilen bu yeni ligand değiştiricili reçinelerin nükleositleri ve nükleik asitleri ayırma kapasiteleri araştırılmıştır. Sonuçta dikloro-anti-glioksimli-DAE-Sporopollenin reçinesinin daha kararlı ve daha yüksek kapasiteye sahip özellikler gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Pehlivan ve ark. (1994), Yaptıkları çalışmada *Lycopodium Clavatum* sporlarından bis-diaminoetil-glioksimli-sporopollenin (DAEG-Sporopollenin) ve karboksilli-diaminoetil-sporopollenin (DAEC-Sporopollenin) adsorbanlarını elde etmişlerdir. Bu yeni ligand değiştirici adsorbanlara Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ve Al^{3+} gibi bazı metal iyonlarının adsorpsiyon özellikleri değişik pH'larda incelenmiştir. Bu adsorbanlarla ağır metal iyonlarının seçici olarak uzaklaştırılma ve geri kazanılma olasılıkları kimyasal yapısına ve kompleks özelliklerine bağlı olarak tartışılmıştır.

Pehlivan ve ark. (1995), hazırlamış oldukları bu yeni reçine (DAEG-Sporopollenin) üzerine Zn(II), Cd (II) ve Al (III)'un adsorpsiyonuna pH'nın ve sıcaklığın etkisini (20°C-50°C arası) birlikte ele almışlardır. Çalışılan metallere ait adsorpsiyon izotermeleri incelenerek bu metallerin ayrılmasında adsorbanların seçicilikleri ve geri kazanım şartları değerlendirilmiştir. Ağır metallerin seçici olarak uzaklaştırılması kimyasal yapı ve kompleks özellikleri gözönüne alınarak açıklanmıştır. Sonuçların pH'nın değişimine bağlı olduğu belirlenmiştir.

Vural ve ark. (1995), Karboksilli Epiklorohidrin-Sporopollenin (CEP-Sporopollenin) reçinesini elde etmişler ve bu reçinenin kobalt formunun aromatik aminlerle ligand değiştirici özelliklerini yaptıkları kinetik çalışmalarla değerlendirmişlerdir. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda ligand değişim reaksiyonunun hız belirleyen basamak olduğu belirlenmiştir.

Ersöz ve ark. (1995), Karboksilli CEP-Sporopollenin üzerine bazı aromatik aminlerin adsorpsiyonu ile ilgi yaptıkları çalışmada doygunluk kapasitesini ve bağlanma sabitlerini bulmuşlar ve bu değerlerin artan bazlık özelliğiyle artış gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Ayar ve ark. (1995), Yaptıkları çalışmada *Lycopodium Clavatum* sporlarından Karboksimetil-diaminoetil-sporopollenin reçinesini hazırlamışlardır. Bu reçinenin kobalt formu kromatografik kolon materyali olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada reçine ligand değiştirici olarak amino asitlerin kromatografik ayrılmasında kullanılmıştır.

Ersöz ve ark. (1995), hazırladıkları karboksilli diaminoetil-sporopollenin (DAEC) ve bis-diaminoetil-glioksim-sporopollenin iyon değiştiricilerine Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Al(III) metal iyonlarının adsorpsiyon özelliklerini pH'ın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ele almışlardır. Söz konusu ligandların adsorpsiyon kapasitelerine pH'ın etkisi araştırılmıştır. Ayrıca iyon değiştiricilerin, çalışılan ağır metal iyonlarına karşı seçicilikleri ve geri kazanım şartları değerlendirilmiştir.

Ersöz ve arkadaşları (1997), yaptıkları çalışmada diaminoetil-sporopollenin ligand-değiştirici reçine üzerinde $I^- \rightarrow Cl^-$ ve $Br^- \rightarrow Cl^-$ ligand değişim kinetiklerini pH'ın ve derişimin fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar kullanılarak beş ayrı kinetik model karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır.

Çengeloğlu ve ark. (1997), diaminoetil-sporopollenin üzerine I^- , Br^- , SCN^- anyonik ligandlarının adsorpsiyonunu oda sıcaklığında çalışmışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında kolon ve batch (kesikli) yöntemleri kullanmışlardır. Yapılan deneysel çalışmalarla, ligand değiştirici üzerine söz konusu liganların adsorpsiyon özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca ligandların seçimli olarak ayrılma ihtimalleri kimyasal özellikleri ve kompleksleştirme özellikleri göz önüne alınarak izah edilmiştir.

Yiğitoğlu ve Arslan (2002), sporopollenin üzerine bakır(II) iyonlarının sulu ortamlardan adsorpsiyonunu çalışmışlardır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini 3.4×10^{-2} mmol/g sporopollenin olarak bulmuşlardır. Adsorpsiyon izoterminin

Langmuir izotermine uyumlu olduğunu, sıcaklık arttıkça adsorbe edilen Cu(II) iyonlarında azalma olduğunu belirtmişlerdir.

Ayar ve Yıldız (2002), ligand değiştiricili sporopollenin üzerine nükleik asit bazlarının ve nükleositlerin adsorpsiyonunu yaptıkları kolon çalışması ile incelemişlerdir. Ligand sorpsiyon bağlanma sabitlerinin Urasil< Üridin< Adenosin< Adenin sıralamasında olduğunu belirtmişlerdir.

Uçan ve Ayar (2002), Co(II) yüklü karboksilli diaminoetil sporopollenin (Co(II)-CDAE-Sporopollenin) üzerine bazı kloro anilinlerin adsorpsiyonlarını araştırmışlardır. Ligand adsorpsiyonuna ilişkin adsorpsiyon karakteristikleri açıklanarak adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır.

Ayar ve Gürten (2003), Co(II)-CDAE- Sporopollenin üzerine nükleik asit bazlarının ve nükleositlerin adsorpsiyon kinetiklerini incelemişlerdir. Adenin ve Urasilin (nükleik asit bazları) adsorpsiyon dengelerini film difüzyon kontrollü adsorpsiyonla; Adenosin ve Üridinin (nükleositler) adsorpsiyonunun ise parçacık difüzyon kontrollü adsorpsiyonla gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

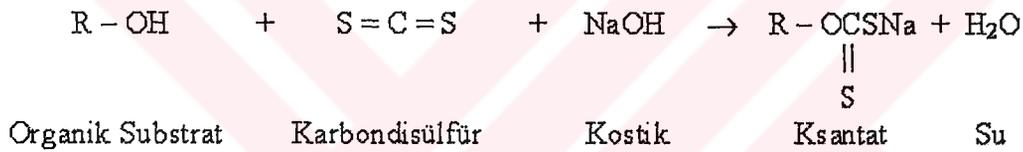
Uçan ve ark. (2003), Co(II)-CDAE- Sporopollenin ile kloro anilinlerin adsorpsiyon kinetiklerini çalışmışlardır. Sonuçta ligand değişim mekanizmasında mikro kürelere ligand difüzyonunun önemli rol oynadığı sonucuna varmışlardır. Difüzyon kontrollü kısmi adsorpsiyon dengesinin kurulmasını takiben daha yavaş parçacık difüzyon kontrollü adsorpsiyon dengesinin kurulduğunu gözlemlemişlerdir.

Ayar ve ark. (2003), Co(II)-CDAE- Sporopollenine anilin ve o-anisidin'in ligand bağlanma sabitlerini bulmak üzere yaptıkları çalışmada, özellikle o-anisidin adsorpsiyonunda ikincil bir dengenin adsorpsiyonda rol aldığını belirlemişlerdir. Ligand bağlanma sabitlerini anilin ve o-anisidin için sırasıyla 0.071 ve 0.156 mol/mol Co²⁺ olarak bulmuşlardır.

4.1.2. Ksantat Türevlendirilmiş Adsorbanlarla Yapılan Çalışmalar

Bünyelerinde kükürtlü (S) grup bulunduran adsorbanların ağır metallere ilgisi yüksektir. Bu adsorbanların daha hafif metallere karşı ilgileri ise düşüktür. Bilinen bu kükürtlü bileşikler arasında sülfürleri, tiyoller, ditiyokarbamatları, ditiyofosfatları ve ksantatları saymak mümkündür. Bunlar arasında ksantatlar hazırlanmalarının kolay olması, çözünmez yapıları ve hazırlanmalarında nispeten daha ucuz kimyasalların gerekli olması yönleriyle avantajlıdır.

Ksantatlar, hidroksil grubu içeren substratların karbondisülfür ile muamele edilmesiyle kolaylıkla hazırlanabilmektedir. Oluşum reaksiyonu şematik olarak;



şeklindedir.

Ksantatlarla ağır metallerin giderilmesinde hidroksitlerle çöktürmeye benzer şekilde bir iyon değişim reaksiyonu söz konusudur. Ksantatlar ağır metallere karşı oldukça seçicidirler. Ancak hafif metallerin yüksek derişimlerdeki varlığı, ksantatlara ağır metallerin tutunma kapasitelerini önemli derecede azaltır. Ksantatların adsorpsiyon kapasiteleri geçen zaman içerisinde azalma gösterir. Yapılan bir çalışmada (Flynn ve ark.1980), 47 günde %18'lik bir azalma olduğu kaydedilmiştir. Kapasitedeki bu azalmalar, bozunma ve kükürtlü türlerin hava ile okside olmalarından kaynaklanmaktadır (Bailey ve ark. 1999).

Bailey ve arkadaşları (1999), düşük maliyetli potansiyel adsorbanlar üzerine yaptıkları derleme çalışmasında selüloz-ksantat ve çözünmez nişasta ksantatı adsorbanları üzerine bazı ağır metallerin (Cd (II), Cr (III) ve Hg(II)) tutunmaları ile

ilgili çalışmalara yer vermişler ve çalışılan ağır metallere elde edilmiş adsorpsiyon kapasitelerini özetlemişlerdir. Aynı çalışmada ksantatlı odun talaşının adsorpsiyon özellikleri üzerine yapılan çalışmanın sonuçlarına da yer verilmiştir. Elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ile ilgili sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ksantat adsorpsiyon kapasiteleri (mg/g)

Materyal	Cd (II)	Cr (III)	Hg (II)	Pb (II)
Selüloz ksantat (Bricka ve Hall,1989)	19,88	19,67	0,6367	-
Çözünmez nişasta ksantat (Bricka ve ark.1989)	13,27	17,57	1,1487	-
Ksantatlanmış talaş (Flyn et.al., 1980)	21,4	-	30,1-40,1	31,1-41,4

Değişik çalışmalarda ksantatlarla elde edilmiş bazı metallere ait adsorpsiyon kapasiteleri özetlendiğinde, kadmiyum için kesikli çalışmalarla elde edilmiş adsorpsiyon kapasitelerinin 0.28– 0.38 meq/g (15,7 – 21,4 mgCd/g) arasında değiştiği görülmektedir. Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+} için ise adsorpsiyon kapasiteleri 0,3 – 0,4 meq/g arasında değişmektedir (Bailey ve ark. 1999).

Wing ve ark. (1975), çapraz bağlı nişasta üzerinde çözünmez nişasta ksantatları hazırlama ile ilgili değişik ksantasyon şartlarını incelemişlerdir. Elde edilen ürünlerin özellikleri belirlenerek ağır metallerin giderilmesindeki etkinlikleri araştırılmıştır. Çözünmez nişasta ksantatlarının ağır metalleri gidermede oldukça etkili oldukları tespit edilmiştir.

Metal ksantat kompleksleri aynı zamanda metallerin solvent ekstraksiyon yöntemiyle giderilmesinde ve analitik tayinlerinin yapılmasında da etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Donaldson (1976) yazdığı derleme makalesinde etil ksantat ile yapılan bazı metallere ait solvent ekstraksiyon çalışmalarına yer vermiştir. Bu

yöntemle çalışılmış metallere As, Sb, Bi, Cd, Ca, Cu, Cr, Ga, Au, In, Fe, Pb, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Pt, Re, Ag, Se, Te, Tc, Tl, Sn, U, V ve Zn şeklindedir.

Marani ve ark. (1980), nişasta ksantatı ile ağır metallerin giderilmesinde polikasyon varlığının etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada ağır metallerin nişasta ksantatı üzerinden çöktürülerek giderilmesi ele alınmıştır. Bunun için iki mekanizma üzerinde çalışmalar yaparak incelemelerini gerçekleştirmişlerdir. Birinci mekanizmada metal + polikasyon + ksantat sisteminin, ikinci mekanizmada ise metal + ksantat + polikasyon sisteminin etkinliği araştırılmıştır. Her iki sistem için pH ve iyonik şiddetin etkisi bakır ve cıvanın giderilmesindeki etkileri açısından ele alınmıştır.

Tels (1987), ağır metallerin endüstriyel atıklardan giderilmesinde kullanılan teknikler üzerinde yaptığı araştırma makalesinde elektrobiriktirme, uçurma, FeS ve CaS gibi katı sülfürlerle çöktürme ve membran prosesli ayırma işlemlerinin yanında, ağır metallerin ksantat bağlı nişasta (çözünmez nişasta ksantatı) üzerine adsorpsiyonla giderilmesi tekniğini de gelecek vadede bir teknik olarak değerlendirmiştir.

Tare ve arkadaşları (1987), değişik ksantatlanmış adsorbanlar hazırlayarak, çözünmez ksantatları (Insoluble Xanthates) çözünür nişasta ksantatı ile (Soluble Starch Xanthate, SSX) karşılaştırmışlardır. Karşılaştırmalar yapılırken katyonik Cd(II) ve anyonik formdaki Cr(VI)'nın sulu ortamlardan giderilmelerindeki etkinlikleri esas alınmıştır. Ksantat takılı adsorbanlar (Çözünmez ksantatlar), mısır nişastasası (ICSX), patates nişastasası (IPSX) ve toz selüloz (ICX) destek malzemeleri kullanılarak hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalarda hazırlanan bu adsorbanlara ait metal bağlama kapasiteleri sırasıyla q_e (ICSX) > q_e (IPSX) > q_e (ICX) şeklinde gerçekleşmiştir. ICSX adsorbanının SSX ile karşılaştırılmasında ICSX'in Cr (VI)'nın giderilmesinde daha etkili olduğu sonucu elde edilmiştir. Cr (VI)'nın giderilmesinde her iki adsorbanda da pH arttıkça tutunma giderek azalmıştır. Bunun yanında sulu fazdaki iyonik bileşimin adsorpsiyona etkisinin az olduğu görülmüştür. Yaptıkları çalışmada, Cr (VI)'nın giderilme mekanizması; indirgenmeyi takiben indirgenmiş kromun ksantat grubu tarafından kompleksleştirildiği iddia edilerek izah edilmiştir.

Sonuç olarak ksantat prosesinin klasik indirgenme-çöktürme prosesine göre iyi bir alternatif oluşturduğu belirtilmiştir.

Tare ve ark. (1992) ve Jawed ve Tare (1991), yaptıkları çalışmada çözünür nişasta ksantatı ile çözünmez nişasta ksantatını (ksantat takılı çapraz bağlı nişasta) karşılaştırmalı olarak ele almışlardır. Her iki ksantatta mısır nişastasından elde edilmiştir. Ksantat takılı nişastanın hazırlanmasında fazladan bir çapraz bağlama işlemi yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda yazarlar ksantat takılı nişastada meydana gelen kütle transferini sulu ortamdan katı faz ortamına gerçekleştiği için adsorpsiyon olarak sınıflandırmışlardır. Fakat çözünür nişasta ile olan reaksiyonları, ksantat ile metalin reaksiyonu sonrasında katı faz oluşması dolayısıyla çökme reaksiyonları olarak nitelemişlerdir. Yapılan bu çalışmalar ksantat takılı nişastanın/çözünmez nişasta ksantatının, çözünür nişasta ksantatına göre daha iyi sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur. Bu karşılaştırmalar, metal giderme kapasitesi, güvenilirlik ve hazırlama kolaylığı esasları üzerinden yapılmıştır. Fakat bunun yanında çözünür nişasta ksantatının maliyetinin, ksantat takılı nişastaya göre oldukça ucuz olduğu da belirtilmiştir.

Prestidge ve ark. (1994), yaptıkları çalışmada bakır(II) ile aktifleştirilmiş çinko sülfür (ZnS) üzerine etil ksantatın adsorpsiyon kinetiğini incelemişlerdir. Burada aktivasyon zamanıyla birlikte bakır(II) konsantrasyonunun etkisi gözlemlenmiştir. Yazarlar, ultraviyole ve FTIR çalışmalarından elde ettikleri sonuçlardan hareketle, az miktarda bakır(II) eklemenin, adsorpsiyon ilgisini artırdığı ve aktivasyon süresinin uzun tutulmasının adsorpsiyon miktarını azalttığı yorumlarını yapmışlardır. Adsorpsiyonun yüzey reaksiyonlarıyla değil de çözelti ortamından yüzeye çökme şeklinde olduğu sonucuna varmışlardır.

Wolf ve Roundhill (1994), Kadmiyum(II)'nin ksantat anyonu (ROCS_2^-) ile komplekslerini hazırlamışlar ve sulu ortamlardaki çözünürlüklerine alkil grublarının etkisini araştırmışlardır. Sonuçta alkil grubu uzadıkça çözünürlüğün arttığını gözlemlenmiştir. Oluşan kompleksin stokiometrisinin kadmiyum:ksantat için 1:2 şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Söz konusu ksantatlar kadmiyumun giderilmesinde çekme elemanı (ekstraktan) olarak değerlendirilmiştir.

Chaudhari ve Tare (1996), metal-ksantat etkileşimlerini bir hipotez üzerine yaptıkları çalışmayla açıklamaya çalışmışlardır. Buna göre metal-ksantat etkileşimleri, beraber yürüyen tersinir bir kompleksleşme reaksiyonuyla ksantat parçalanma reaksiyonunun net bir sonucu olarak tarif edilmiştir. Ayrıca ksantatların metallere olan seçiciliklerinin metal-ksantatlarının çözünürlükleri ile ters ilişkili olduğu ileri sürülmüştür. Buna bağlı olarakta metal geri kazanımının seçicilik arttıkça azalacağı öngörülmüştür. Çapraz bağlı mısır nişastası ksantatı ve Hg(II), Cu(II), Cd(II) ve Ni(II) metalleri kullanılarak yapılan çalışmada, çözünürlük çarpımı ($K_{çç}$) değerleriyle seçiciliğin ilişkili olduğu görülmüştür. Geri kazanım çalışmalarında da yine ileri sürülen hipoteze uygun sonuçların elde edildiği görülmüştür.

Chaudhari ve Tare (1999), çözünür nişasta ksantatı ile bazı ağır metallerin (Hg (II), Cu (II), Cd (II) ve Ni (II)) giderilmesini çalışmışlardır. Sonuçta ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde metal ile ksantat arasındaki spesifik reaksiyonun etkili olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, metal-ksantat kompleksinin sulu ortamdan izole edilmesinin ağır metallerin giderilmesinde etkinliği artırdığı belirtilmiştir. İyonik şiddetin koagülasyon ve flokülasyondakine benzer bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir.

Mikroorganizmaların biosorbent olarak ağır metallerin giderilmesinde geleneksel yöntemlere bir alternatif olarak son yıllarda oldukça yaygın bir çalışma alanı sağladığı bilinmektedir. Kim ve arkadaşları (1999), yaptıkları çalışmada kahverengi deniz algi olan *Undaria Pinnatifida* alginin hücre duvarına ksantat bağlamışlar ve elde edilen biyokütleyle kurşunun giderilmesini çalışmışlardır. Ksantatlanmış biyokütlenin, ksantatlanmamış kontrol biyokütlesine göre 3 kat daha fazla kurşun adsorbladığı belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi 1000 mg/g olarak bulunmuştur. Yüksek adsorpsiyon kapasitesi kükürt grublarının güçlü kompleksler oluşturabilmesiyle izah edilmiştir. Ayrıca değişik pH'larda yapılan çalışmalarla giderilme miktarları $Cu^{2+} = Cd^{2+} = Pb^{2+} \gg Ni^{2+} = Zn^{2+} > Co^{2+}$ şeklinde bulunmuş ve kurşun, bakır ve kadmiyumun seçici adsorpsiyonu için bu adsorbanın kullanılabileceği belirtilmiştir.

Kumar ve ark. (2000), Samanı ksantasyon işlemine tabi tutarak çözünmez saman ksantatı hazırlanmışlar ve Cr^{3+} 'ün giderilmesi çalışmasında kullanılmışlardır. Bu çalışmada Cr^{3+} ile ksantat arasındaki etkileşimin tek dişli monosülfür-metal koordinasyonu şeklinde olduğu belirtilmiştir. Alkali muamele edilmiş samanla yapılan çalışmalarla Cr^{3+} 'ün giderilmesinin muhtemelen alkoksit ve ksantat gruplarında meydana gelen bir adsorpsiyon-değişim mekanizmasıyla gerçekleştiği ifade edilmiştir.

Chang ve ark. (2002), bakır içerikli atık suların iyileştirilmesinde, bakırın potasyum etil ksantat kompleksi şeklinde çöktürülmesinin, bakırın giderilmesinde bir yöntem olarak kullanılabilceğini önermişlerdir.

Rao ve Kumar (2002), yaptıkları çalışmada hazırladıkları çözünmez saman ksantatını Cr^{3+} formuna getirerek (ISX- Cr^{3+}) siyanürün (CN^-) sulu çözeltilerden giderilmesini araştırmışlardır. Burada CN^- 'ün giderilmesinde iki ayrı etkinin birlikte işlediği ifade edilmiştir. Bunlar, CN^- 'ün ISX tarafından sorpsiyonu ve ISX yüzeyinde hidrokso-krom kompleksi ile CN^- arasında meydana gelen ligand değişim reaksiyonu olarak tarif edilmiştir. Ligand değişiminin CN^- 'ün giderilmesindeki etkisi % 20-25 olarak bulunmuştur. Fakat asıl etkenin adsorpsiyon prosesi olduğu sonucuna varılmıştır.

Bose ve arkadaşları (2002), yaptıkları çalışmada bazı ağır metallerin ve siyanürün birlikte giderilme şartlarını araştırmışlardır. Esasen, siyanür gibi kuvvetli kompleksleştiricilerin varlığında adsorpsiyon kapasitelerinde meydana gelen düşüş, alternatif yeni adsorbanların geliştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda sıkça dile getirilen bir sıkıntı olarak belirtilmiştir. Buradan hareketle yazarlar, hazırladıkları değişik adsorbanlarla CN^- ligandı varlığında bazı ağır metallerin (Cu (II), Cd (II)) giderilmesini karşılaştırmalı olarak ele almışlardır. Bu amaçla sülfonlanmış kömür, bir biyosorbent olarak *Gonoderma Lucidum*, demiroksit kaplı kum ve bir selatlaştırıcı olarak çözünmez nişasta ksantatı hazırlamışlardır. Hazırladıkları sentetik atık su örnekleri üzerinde hem bu dört adsorbanın hemde metal çöktürme gibi çok kullanılan yöntemlerin bu metalleri gidermedeki etkinliklerini araştırmışlardır. Daha sonra hazırladıkları dört adsorbanın etkinliklerini geleneksel yöntemlerin etkinlikleriyle karşılaştırmışlardır. Sonuçta geleneksel yöntemlere alternatif

olabilecek en iyi adsorbanın çözünmeyen agro nişasta ksantatı olduğu tespit edilmiştir. Daha etkin olduğu ile ilgili karar verilirken işlem sonrası oluşan atıklar, süre, kapasite gibi değerlendirmeler bütün olarak ele alınmıştır.

4.1.3. Ditiyokarbamat Türevlendirilmiş Adsorbanlarla Yapılan Çalışmalar

Ditiyokarbamatlar bünyelerinde bulunan kükürt içerikli fonksiyonel gruplar dolayısıyla ağır metallerin giderilmesinde kullanılmaktadır. Bu fonksiyonel grupların ağır metallerle karşı ilgileri yüksektir (Bailey ve ark., 1999). Ditiyokarbamatlar, amin grubu içeren fonksiyonlu grupların karbon disülfür ile muamele edilmesiyle kolaylıkla hazırlanabilmektedir.

Hulanicki (1967), ditiyokarbamat-metal komplekslerinin oluşum şartlarını ve ligand molekülündeki grupların kompleks oluşumuna etkilerini incelemiştir.

Imai ve ark. (1980), hazırladıkları tosilselüloz'u anilin, benzilamin, n-bütülamın ve piperazin gibi değişik aminlerle muamele ederek değişik aminoselüloz türevleri hazırlamışlardır. Daha sonra elde edilmiş olan aminoselüloz türevleri karbondisülfürle muamele edilerek ditiyokarbamatlarına dönüştürülmüştür. Hazırlanmış olan bu dört selülozditiyokarbamat türevinin bazı metallerin giderilmesindeki etkinlikleri değerlendirilmiştir. En yüksek derecede substitüsyon derecesine sahip olan piperazinditiyokarbamat (PID) türeviyle, Ag^+ , As^{5+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{5+} , Se^{4+} , Te^{4+} ve Zn^{2+} 'nin adsorpsiyon davranışları araştırılmıştır. Sonuçta piperazinditiyokarbamat (PID) türevinin Ag^+ , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ve Se^{4+} 'a karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Espinola ve ark. (1994), yaptıkları çalışmada 3-Propiletildiamin'i silika jel üzerine bağlayıp toluen ortamında karbondisülfür ile muamele ederek immobilize ditiyokarbamat türevi hazırlamışlardır. Hazırlanmış olan bu adsorban üzerine kobalt, nikel, bakır ve çinkonun etanol ortamından adsorpsiyonları araştırılmıştır.

Adsorpsiyon izotermlerinin Langmuir modeline uyduğu ve benzer karakteristik özellikler gösterdiği ifade edilmiştir. Adsorpsiyonda metal ligand oranları bakır ve çinko için 1:1, kobalt için 1:3 ve nikel içinde 1:2 olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar, silika jele immobilize edilmiş ditiyokarbamatın, immobilize edilmemiş ditiyokarbamat formuna benzer davranışlar gösterdiğini ortaya koymuştur.

Leu ve ark. (1994), şelatlaştırılmış bakır, kadmiyum, çinko, nikel gibi ağır metallerin elektrolitik köpük ayırma işlemiyle ayrılmalarını incelemişlerdir. Bu işlem için sodyum dodesilsülfat kullanılmıştır. Yapılan çalışmada EDTA, sodyum dietilditiyokarbamat (NDDTC), sitrat ve potasyum etilksantat (KEX) şelatlaştırıcılar olarak kullanılmıştır. Sonuçta, NDDTC ve KEX şelatlaştırıcılarının bakır ve nikelin giderilmesinde daha etkin oldukları ifade edilmiştir. Bu durum, NDDTC ve KEX'in hidrofobik yapıda olmaları ve diğerlerine göre nispeten daha yüksek şelatlaştırıcı özelliklere sahip oldukları dikkate alınarak izah edilmiştir.

Lezzi ve Cobianco (1994), çapraz bağlı polistren-etilen glikol aşırı kopolimeri üzerine kükürt içerikli iki farklı fonksiyonel grup bağlayarak bazı ağır metallerin giderilmesindeki adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Kükürt içerikli bu fonksiyonel gruplar ditiyokarbamat ve metiltiyöre tipi fonksiyonel gruplar olarak seçilmiş ve adsorpsiyon-elüsyon etkinlikleri değerlendirilmiştir. Bazı ağır metaller ile yapılan çalışmalarda ditiyokarbamatlı reçine ile elde edilen adsorpsiyon etkinlikleri $Hg(II) > Pb(II) \gg Cd(II) > Cu(II)$ şeklinde bulunmuştur. Metiltiyörelili reçine ile elde edilen adsorpsiyon etkinlikleri ise $Hg \gg Cu(II) > Cd(II) \gg Pb(II)$ şeklinde bulunmuştur. Ditiyokarbamatlı reçinenin rejenerasyonu ve metallerin geri kazanılması genellikle metal kompleksinin tamamen parçalanmasıyla mümkün olması bir dezavantaj olarak belirtilmiştir. Diğer taraftan metiltiyörelili reçinenin rejenerasyonu asit muamelesiyle kolaylıkla yapılabilmektedir.

Kesenci ve ark. (1997), ditiyokarbamat takılı eşboyutlu polistiren mikrokürelere sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Çalışma sonunda ditiyokarbamat takılı polistiren mikrokürelere, modifiye edilmemiş mikrokürelere göre önemli miktarda $Cd(II)$ adsorpladığı belirtilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 13,7 mg/g polimer olarak bulunmuştur. Adsorplanan $Cd(II)$ 0,1 M HNO_3 ile desorbe edilebilmiştir.

Wen ve ark. (1999), poliakrilonitril lifler üzerine aminofosfonik grup ve ditiyokarbamat grubu bağlayarak yeni bir iyon değiştirici geliştirmişlerdir. Elde ettikleri bu şelatlaştırıcı reçine üzerinden Be, Mn, Co, Ga, Ag, Cu, Pb, Cd, Bi ve In'un zenginleştirilme şartlarını araştırmışlardır. Liflerin hazırlanmasında poliakrilonitril lifler poli(akrilaminofosfonik-karboksil-hidranür) haline dönüştürülmüş ve daha sonra NaOH ortamında karbondisülfürle reaksiyona sokularak ditiyokarbamatlarına dönüştürülmüştür. Lif kapasitesi Cu, Pb ve Cd için sırasıyla 31.9, 27.6 ve 0,834 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulunmuştur.

Denizli ve ark. (2000), polistiren mikrokürelere içerisinde fiziksel adsorpsiyonla tutukladıkları benzilaminleri karbon disülfürle muamele ederek ditiyokarbamatlarına dönüştürmüşlerdir. Bu şekilde hazırlanmış olan ditiyokarbamatlı mikrokürelere Hg(II)'nin adsorpsiyon/desorpsiyon şartlarını incelemişlerdir. Yapılan alışmalarda Hg(II)'nin Cu, Pb, ve Cd'a göre seçici olarak giderilmesinde mikro kürelerin etkin olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kapasiteleri Hg (II), Cu (II), Pb (II) ve Cd (II) için sırasıyla 110.72, 59.21, 30.85, 17.14 $\mu\text{mol/g}$ (22.92, 3.76, 6.17, 1.92 mg/g) olarak bulunmuştur.

Diğer taraftan ditiyokarbamat-metal kompleksleri metallerin katı faz ekstraksiyon yöntemiyle giderilmesinde yada zenginleştirilmesinde de etkin bir şekilde kullanılabilir.

Elçi ve ark. (2000), akış enjeksiyonlu katı faz ekstraksiyon yöntemiyle kurşunun zenginleştirilme şartlarını ve atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayinini çalışmışlardır. Bu çalışmada katı faz chromosorb 102 ile hazırlanan kolonlardan kurşun, dietilditiyokarbamat kompleksi halinde geçirilmiş ve kurşunun zenginleştirilmesi sağlanmıştır.

Sağlam ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada bir başka kükürt içerikli grup olan tiyazolidin'i poli (hidroksietilmetakrilat) mikro kürelere kovalent olarak bağlayarak kurşun ve kadmiyumun giderilmesinde adsorban olarak kullanmışlardır. Yaptıkları karışım çalışmalarında adsorbanın kurşuna karşı seçici davrandığını gözlemlemişlerdir. Bu seçiciliğin, tiyazolidinin kurşun ve kadmiyum ile yaptığı

komplekslere ait kompleksleşme sabitlerinin büyüklükleri ile ilişkili olduğu yorumu yapılmıştır.

Venkatesan ve ark. (2001), ditiyokarbamat aşılınmış silika jel yüzeye kobalt (II)'nin sulu ortamlardan ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Kobalt sorbent fazında iken alınan elektronik absorpsiyon spektrumundan kobaltın +2'den +3'e yükseltgendiği yorumu yapılmıştır. Sıcaklık çalışmaları sonucu ΔH ve ΔS değerleri hesaplanmıştır. ΔH değerinden ekstraksiyonun endotermik olduğu bulunmuştur. Bu durum ekstraksiyon öncesi solvatasyon tabakasının giderilme gerekliliğiyle izah edilmiştir. Bu tabakanın kalkması esasen yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Toplam entropideki artışın adsorpsiyonu destekleyen bir etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir. Co(III)'ün ekstraksiyonu esnasında, sorbentteki Na^+ 'un solvatasyonunda yer alan su molekülleri çözelti fazına geçerek daha büyük Co(III) kompleksinin oluşumunu sağlamaktadır. Bu durum entropide artışa neden olur. Dolayısıyla toplam entropideki artışın adsorpsiyonu destekleyen bir etkiye sahip olduğu değerlendirilmiştir.

Anjaneyulu ve Sambasiva Rao (2001), yaptıkları çalışmayla, polieter poliüretan köpüğe amonyum prolidinditiyokarbamat selatlaştırıcı katarak endüstriyel atıklardan toksik metallerin giderilmesinde kullanılabilir yeni bir adsorban geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Prolidinditiyokarbamat selatlaştırıcı adsorban batch (kesikli) ve kolon reaktörlerin hazırlanmasında kullanılmış ve yapılan deneysel çalışmalarla Hg(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin doğrudan endüstriyel atıklardan giderilme şartları araştırılmıştır.

Weishi ve ark. (1998) politiyoeter polimerik ana yapı üzerindeki poliklorometiltiran yan zinciler üzerinden primer amino grubu, ditiyokarbamat ve schiff bazı içeren üç değişik reçine elde etmişlerdir. Bu reçineler üzerine Au (III) ve Ag^+ 'ün adsorpsiyon kapasitelerini çalışmışlardır. Hg^{+2} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} 'ın adsorpsiyon kapasitelerinin nispeten düşük olmasına istinaden bu genel metal iyonlarının varlığında Au (III) ve Ag^+ 'ün etkin bir şekilde ayrılabilirliğini belirtmişlerdir. Ayrıca ditiyokarbamatlı ve schiff bazlı reçinelerin Ag^+ 'ü tutma kapasitesi oldukça yüksek iken Au (III)'ü tutma kapasitesi düşük bulunmuştur.

Primer amino gurubu içeren reçinede ise Ag^+ ve $Au(III)$ adsorpsiyon kapasiteleri eşit çıkmıştır. Buradan amino guruplarını ditiyokarbamatlarına çevirmenin adsorpsiyonda seçiciliğin sağlanması açısından avantaj sağlayabileceği söylenebilir. Burada ditiyokarbamatların fonksiyonel guruplar olarak schiff bazları ve amino guruplarıyla karşılaştırılabilir etkinlikte olduğu ve metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde seçicilik ve etkinlik bakımından avantajlar sağlayabileceğini söylemek mümkündür.

Ruixia ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada poli(akrilaminofosfonik-ditiyokarbamat) şelatlaştırıcı lifler hazırlayarak, bu lifler üzerine bazı ağır metallerin adsorpsiyon şartlarını, kapasite ve kinetiğini çalışmışlardır. Çalışılan metallerden $Cu(II)$ iyonunun Langmuir tipi, $Hg(II)$ ve $Pb(II)$ 'nin ise Freundlich tipi adsorpsiyon izotermine uyduğu belirtilmiştir. Ayrıca her üç metal içinde adsorpsiyon kinetiğinin (hızının) yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Venkatesan ve ark. (2002), ditiyokarbamat aşılınmış silika jel üzerine Hg^{2+} 'nin sorpsiyon özelliklerini, pH, kontrantasyon, zaman, sıcaklık gibi değişkenleri dikkate alarak incelemiştir. Ayrıca değişik anyon ve kompleksleştiricilerin sorpsiyona etkilerini de incelemiştir. Kinetik verilerden sorpsiyonun çok hızlı bir şekilde sorpsiyon dengesinin erken basamağında gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Endotermik reaksiyon entalpisinin civa başlangıç konsantrasyonu 7.5×10^{-4} 'ten 1.5×10^{-3} M'a çıkarıldığında 44.7'den 24.4 kJ/mol'e düştüğünü tespit etmişlerdir.

Monser ve ark. (2002) aktif karbona tetrabütil amonyum iyodür (TBAI) ve sodyum dietil ditiyokarbamat (SDDC) immobilize ederek (tutuklayarak) modifiye aktif karbon adsorbanları elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu adsorbanlardan TBAI-Karbonu CN'ün, SDDC-Karbonuda $Cu(II)$, $Zn(II)$ ve $Cr(VI)$ 'nin giderilmesinde kullanmışlardır. Sonuçta modifiye aktif karbonların CN'ün giderilmesinde 5 kat, $Cu(II)$ ve $Zn(II)$ 'nin giderilmesinde 4 kat ve $Cr(VI)$ 'nin giderilmesinde de 2 kat daha etkili olduğu sonuçlarını elde etmişlerdir. Yazarlar modifiye aktif karbonlarda meydana gelen adsorpsiyonları, aktivasyon esnasında oluşan fonksiyonel gurupların (fenolik, laktonik, karboksil, hidroksil, ve karbonil) ve tutuklanmış olan fonksiyonel gurupların birlikte meydana getirdikleri toplam etki ile izah etmişlerdir.

Roy ve ark. (2003), stiren-divinilbenzen kopolimerine ditiyokarbamat grupları bağlayarak yeni bir şelatlaştırıcı reçine elde etmişlerdir. Sözkonusu reçine üzerine Cu, Ni, Pb, Fe, As ve Mn'ın sorpsiyon şartlarını araştırmışlardır. Bu çalışmada da yazarlar sorpsiyon kinetiğinin $t_{1/2}$ değerleri (toplam yükleme kapasitesinin %50'sine ulaşmak için gerekli zaman) gözönüne alındığında, diğer şelatlaştırıcı reçinelere göre oldukça yüksek olduğu sonucuna varmışlardır.

4.2. Çalışmanın Amacı

Sporopollenin olarak ta bilinen ve doğal bir reçine olan *Lycopodium Clavatum* sporları doğal bolluğu, kolay elde edilebilir olması ve ucuzluğu bakımında alternatif bir adsorban olarak değerlendirilmeye değer görülmektedir. *Lycopodium Clavatum* sporlarının exine kısmını oluşturan spropollenin doğal polimerik yapısıyla iyi bir adsorban için gerekli kimyasal karalılığa da sahiptir.

Lycopodium Clavatum sporları, Karadeniz bölgesindeki dağlarda bol miktarda yetişen, eğrelti otları familyasından olan ve kurt pençesi/kurt ayağı olarak ta bilinen *Lycopodium Clavatum lycopodiaceae* bitki türünden kolaylıkla elde edilebilmektedir. *Lycopodium Clavatum* sporları yara kurutucu veya göbek tozu olarak ta bilinir (Baytop 1984).

Lycopodium Clavatum sporlarının ağır metalleri tutma özelliği oldukça sınırlı ve düşüktür. Fakat *Lycopodium Clavatum* sporlarında bulunan sporopollenin (*Lycopodium Clavatum* sporlarının exine kısmı) tabii bir polimer olarak değişik fonksiyonel gurupların bağlanmasına imkan sağlayacak yapıdadır. Bu bakımdan esasen düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip *Lycopodium Clavatum* sporlarının uygun kimyasal modifikasyonlarla ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesine yönelik olarak daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip alternatif adsorbanlar olarak ele alınabileceği düşünülmüştür. Kaynak araştırması bölümünde fonksiyonel grup bağlanmış anyon, katyon veya ligand değiştirici özelliklere sahip modifiye sporopollenin reçineler ile yapılmış çalışmalardan bahsedilmiştir.

Ksantat grubu takılarak fonksiyonelleştirilmiş düşük maliyetli adsorbanlar, iyon değiştirici özellikleri dolayısıyla ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesi çalışmalarında dikkate değer bir öneme sahiptir. Ksantatların hazırlanması oldukça kolaydır. Ksantatlar -OH grubu içeren organik substratların CS₂ (karbon disülfür) ile reaksiyonu sonucu kolaylıkla elde edilebilmektedir (Bailey ve ark. 1999). Sporopolleninin yapısında bulunan bol miktardaki -OH grupları, sporopolleninin ksantat formuna dönüştürülmesine imkan tanımaktadır. Bu çalışmada ksantat formuna dönüştürülmüş sporopolleninin yeni bir adsorban olarak adsorpsiyon karakteristikleri araştırılmıştır.

Ayrıca bu çalışmada *Lycopodium Clavatum* sporları alifatik bir diamin bileşiğiyle (Etilen diamin) reaksiyona sokularak Diaminoetil-sporopollenin (DAE-Sporopollenin) elde edilmiştir. Elde edilen DAE-Sporopollenindeki amin grupları CS₂ ile reaksiyona sokularak ditiyokarbamatlarına dönüştürülmüş ve yeni bir selatlaştırıcı adsorban elde edilmiştir. Bu yeni adsorban da, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış ve hedef ağır metallerin giderilmesindeki karakteristikleri tespit edilmiştir.

Elde edilmiş olan her iki yeni adsorbanla (Ksantat bağlı sporopollenin ve ditiyokarbamat bağlı sporopollenin) Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺'un giderilme şartları araştırılmış ve termodinamik parametreleri tayin edilmiştir. Deneysel sonuçlar kullanılarak adsorpsiyon kinetiğine ilişkin parametrelerde bulunmuştur.

5. MATERİYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan *Lycopodium Clavatum* sporları Fluka firmasından temin edilmiştir. Diğer kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

Ditiyokarbamat bağlı *Lycopodium Clavatum* (Ditiyokarbamat-sporopollenin) ve Ksantat bağlı *Lycopodium Clavatum* (Ksantat-sporopollenin) adsorbanlarının hazırlanmasında *Lycopodium Clavatum* sporları (Fluka), susuz toluen, 1, 2- dieminoetan, etanol, dietileter, aseton, NaOH, CS₂, NH₃, metanol, ve aseton kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları için analitik saflıkta CuCl₂.2H₂O, Pb(NO₃)₂, CdCl₂.H₂O metal tuzları, damıtık su, Asetik asit, NaOH ve HCl kullanılmıştır.

5.2. Kullanılan Aletler

5.2.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Bu çalışmada UNICAM 930 Model AAS alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi metallerin adsorpsiyon miktarlarının tayin edilmesinde kullanılmıştır. Adsorpsiyon miktarları çalışma öncesi ve sonrası sulu ortamda bulunan metal miktarları tayin edilerek yapılmıştır. Çalışılmış olan elementlere ait aletsel parametreler Tablo 5.1'de verilmiştir. Atomlaştırıcı ortam olarak hava-asetilen

karışımı alevi kullanılmıştır. Ayrıca zemin absorpsiyonu düzeltmesi için döteryum lambası kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Çalışan Metallere Ait AAS Aletsel Çalışma Parametreleri

Element	Çalışılan Dalga Boyu(nm)	Yarık Genişliği(nm)	Lamba Akımı(mA)	Zemin Düzeltmesi
Cu	324.8	0.5	5	Var
Pb	217.0	0.5	4	Var
Cd	228.8	0.5	4	Var

5.2.2. pH metre

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan çözeltilerin pH'sı JENWAY marka 3010 model dijital pH metre kullanılarak ayarlanmıştır.

5.2.3. Çalkalayıcı

Bütün adsorpsiyon çalışmalarında batch tipi (kesikli tip) çalışma sistemi uygulanmıştır. Çalışmalarda yerli yapım, çalkalama hızı ayarlanabilen mekanik bir çalkalayıcı kullanılmıştır. Çalkalayıcı sıcaklık kontrollü çalışmalarda NÜVE marka su banyosuna adapte edilebilmektedir. Bütün çalışmalar boyunca 100 devir/dakika'lık sabit çalkalama hızı kullanılmıştır.

5.3. Adsorbanların Hazırlanması

5.3.1. Sporopolleninin Hazırlanması

Lycopodium Clavatum sporlarından sporopolleninin hazırlanması literatürde belirtildiği şekilde yapılmıştır. *Lycopodium Clavatum* (250gr), 750 mL asetonla birlikte 4 saat kadar kaynatılmaya bırakılır. Yağı çıkarılan sporlar filtrasyonla biriktirilir (Ayar, 1997). Yağı çıkarılan *Lycopodium Clavatum* 2 M'lık 1000 mL potasyum hidroksitle (Martin ve Juniper, 1970) 24 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak muamele edilir. Sporlar su (5x750 mL), etanolle ve son olarak 750 mL eter ile yıkanır. Sporlar filtrasyonla toplanır, havada kurutulur. Elde edilen son ürün kahverengi toz halinde sporexine (dış kabuklar) olan sporopollenindir. Bu şekilde hazırlanmış olan sporopollenin sadece Ksan-Sporopollenin reçinesinin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu hazırlama şekli sporopollenin orijinal yapısını değiştireceğinden sporopolleninle yapılan çalışmalarda doğrudan *Lycopodium Clavatum* sporları kullanılmıştır.

5.3.2. Çözünmez Ksantat-sporopollenin (Ksan- Sp) Formunun Hazırlanması

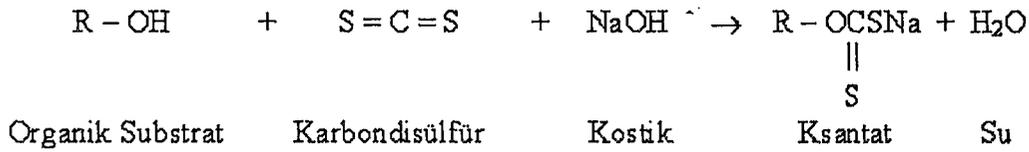
20 gr kadar *Lycopodium Clavatum* Sporopollenini 200 ml 2 M NaOH ile oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırıldı. Süzme işlemini takiben lignin içerikli fazla alkaliyi uzaklaştırmak için katı madde deiyonize su ile yıkandı. Bu şekilde alkali muamele edilmiş sporopollenin elde edildi (Kumar ve ark., 2000).

Ksantat -sporopollenin formu literatürde belirtildiği şekilde hazırlanmıştır (Wing ark. 1975). Daha önce hazırlanmış olan alkali muamele edilmiş sporopollenin 225 ml suda özütlenerek üzerine 100 mL 2M NaOH eklendi ve yarım saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra üzerine 10 mL CS₂ eklendi. Karışım 16 saat süreyle oda

sıcaklığında karıştırıldı ve vakum filtresi kullanılarak süzüldü. Geride kalan katı madde deiyonize su ile ardışık olarak süzütünün pH'sı 7.0 olana kadar yıkandı.

Sırasıyla bir kaç kere asetonla (toplam 250 mL) ve eterle (en fazla 100 mL) yıkanan katı madde oda sıcaklığında kurutuldu . Açık kahve renkli katı 0 °C'de kapalı bir kapta saklanarak adsorpsiyon çalışmaları için gerektiğinde kullanıldı.

Spropollenin yapı üzerine ksantat oluşum reaksiyonu,



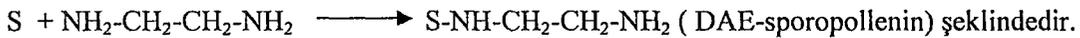
şeklinde gösterilebilir.

5.3.3. Ditiyokarbamat Bağlı Sporopolleninin (DTC-Sp) Hazırlanması

5.3.3.1. Diaminoetil-Sporopolleninin (DAE-Sp) Hazırlanması

Sporopolleninin *Lycopodium Clavatum* sporlarından elde edilen Diaminoetil-sporopollenin (DAE-sporopollenin) türevi literatürde belirtildiği şekilde hazırlanmıştır (Pehlivan ve Yıldız 1988).

Bu metoda göre yaklaşık 20 g sporopollenin (*Lycopodium Clavatum*) 150 mL'lik susuz toluen ortamına konularak üzerine 50 mL 1,2 -diaminoetan eklenir. Geri soğutuculu reaksiyon ortamı 9 saat süreyle ısıtılarak karıştırılır. Soğutma işleminin ardından süspansiyon süzülür. Elde edilen katı madde sırasıyla toluen etanol ve dietileter ile yıkanır. Bu şekilde 1,2-diaminoetil-sporopollenin elde edilmiş olur. Reaksiyon,



5.3.3.2. Ditiyokarbamat - Sporopolleninin (DTC-Sp) Hazırlanması

Diaminoetan bağlanmış sporopollenindeki (DAE- sporopollenin) amin grupları karbondisülfür ile reaksiyona sokularak ditiyokarbamat formuna getirilmiştir. Amin gruplarını ditiyokarbamatlarına çevirme işlemi literatürde belirtilmiş olan yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. (Imai ve ark. 1980)

Hazırlanmış olan DAE – sporopollenin 36 ml %28'lik derişik amonyak içeren 200 ml metanol içerisinde konuldu. Üzerine 20 mL karbondisülfür (CS₂) eklendi. Reaksiyon kabı oda sıcaklığında 7 gün süreyle karıştırıldı.

Reaksiyon



şeklindedir.

Reaksiyonun tamamlanmasını takiben katı madde süzülerek sırasıyla saf su ve metanol ile yıkandı. Bu şekilde Ditiyokarbamat bağlı sporopollenin (DTC-Sp) (Amonyum dietilditiyokarbamat-Sporopollenin) hazırlanmış olur. Oda sıcaklığında kurutulan katı madde amonyak gazı atmosferinde ağzı kapalı bir kaptaki saklandı, ve gerektiğinde adsorpsiyon çalışmalarında kullanıldı.

5. 4. Çözeltilerin Hazırlanması

5.4.1. 1000 µg/mL'lik Stok Bakır Çözeltisinin Hazırlanması

2.6828 g CuCl₂.2H₂O, 10 mL kadar derişik Hidroklorik asitte çözülerek damıtık deiyonize su ile 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

5.4.2. 1000 µg/mL'lik Stok Kurşun Çözeltisinin Hazırlanması

1.5985 g $Pb(NO_3)_2$, deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

5.4.3. 1000 µg/mL'lik Stok Kadmiyum Çözeltisinin Hazırlanması

1.7910 g $CdCl_2 \cdot H_2O$ deiyonize su ile çözülerek toplam hacim 1000 mL'ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

5.4.4. 100 µg/mL'lik Standart Çözeltisinin Hazırlanması

Bakır kurşun ve kadmiyum için hazırlanan stok çözeltilerden seyreltme yoluyla 100 µg/mL'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır.

5.4.5. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Kalibrasyon Çözeltileri, derişim absorbands ilişkisinin doğrusal olarak gözlenebildiği aralıkta üst sınır bakır için 20 µg/mL, kurşun için 80 µg/mL ve Kadmiyum için 15 µg/mL olacak şekilde 100 µg/mL'lik standart çözeltilerinden deneyin yapılacağı gün seyreltilerek hazırlanmıştır.

5.4.6. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan metal çözeltileri istenilen konsantrasyonlara 1000 µg/mL'lik stok çözeltilerinden seyreltilerek hazırlanmıştır.

Çözelti ortamının pH 4- 5,5 arası olduğu çalışmalarda asetik asit-asetat tamponu kullanılmıştır. Bunun için 0,1 M asetik asit – sodyum asetat kullanılmış ve istenilen pH değerleri 0.2 N HCl veya 0,2 N NaOH ile ayarlanmıştır. Bu pH değerlerinin altındaki veya üstündeki pH değerleri 0.2 N HCl veya 0,2 N NaOH ile ayarlanmıştır.

5. 5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmaları 50 mL'lik preksiglass cam kaplarda 30 mL'lik çözelti hacimleri kullanılarak yapılmıştır. Çözeltiler istenilen pH' ya pH metre kullanılarak Bölüm 5.4.6'da belirtildiği şekilde ayarlanmıştır. Çözeltilerin hazırlanmasında damıtık su kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban miktarı *Lycopodium Clavatum* sporları için 0,5 g; ditiyokarbamat ve ksantat bağlı sporopollenin adsobanları için ise 0,05 g. olarak sabit tutulmuştur. Düşük derişimlerde yapılan çalışmalarda adsorban miktarı sabit tutularak çözelti miktarının artırıldığı çalışmalarda olmuştur.

Yapılan bütün çalışmalarda çalkalama hızı sabit (100 devir/dak.) tutulmuştur.

Oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında su banyosu istenilen sıcaklığa ayarlanmış ve çalkalama işlemi su banyosunun içerisinde optimum süre dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir.

Hedef metallerin tutunma miktarları adsorpsiyon çalışması öncesi ve sonrası metal miktarları Atomik Adsorpsiyon Spektrometresiyle tayin edilerek belirlenmiştir.

Her deney üç kez tekrar edilmiş ve sonuçlar bu üç deneyin aritmetik ortalaması olarak kaydedilmiştir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bölüm 5.3.1 ve Bölüm 5.3.2’de belirtildiği gibi hazırlanmış olan çözünmez ksantat bağlı sporopollenin (Ksan-Sp) ve Bölüm 5.3.3.’te belirtildiği şekilde hazırlanmış olan ditiyokarbamat bağlı sporopollenin (DTC-Sp) üzerine Cu(II), Pb(II), Cd(II) metallerinin adsorpsiyonuna ilişkin parametreler araştırılmış ve adsorpsiyon şartları tespit edilmiştir. Bu amaca yönelik olarak adsorpsiyona pH’nın, adsorpsiyon süresinin, derişimin ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Fonksiyonelleştirilen adsorbanlar ile karşılaştırma yapmak amacıyla orijinal *Lycopodium Clavatum* (Sporopollenin) ile kontrol deneyleri yapılmıştır. Deneysel veriler kullanılarak her üç adsorbana ait Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)’nin adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon termodinamiği ve adsorpsiyon kinetiği incelenmiş, kullanılan adsorbanlara ilişkin adsorpsiyon karakteristikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır.

6.1. pH’nın Etkisi

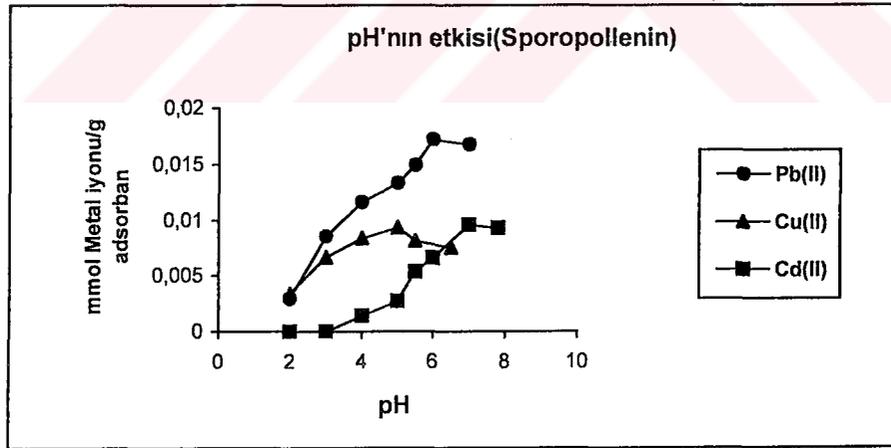
Sporopollenin, ksantat bağlı sporopollenin (Ksan-Sp) ve ditiyokarbamat bağlı sporopollenin (DTC-Sp) üzerine Cu(II), Pb(II), Cd(II)’nin adsorpsiyonuna pH’ın etkisi, her bir metal için değişik pH’larda hazırlanan çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)’nin başlangıç iyon derişimleri sırasıyla 10, 20, 30 mg/L olarak alınmıştır. Çözeltiler Bölüm 5.4’te belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları Bölüm 5.5’te belirtildiği şekilde yapılmıştır.

Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)’nin ayrı ayrı sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine adsorpsiyonlarına ilişkin pH etkisi Şekil 6.1.1, Şekil 6.1.2 ve Şekil 6.1.3’te verilmiştir. Şekil 6.1.1’de görüldüğü gibi Sporopollenin ile yapılan çalışmalar sonucunda optimum pH değerleri Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 5.0, 6.0 ve 7.0 olarak bulunmuştur. Ksan-Sp ile yapılan çalışmalarda optimum pH değerleri Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 5.5, 6.0 ve 7.0 olarak bulunmuştur. Son olarak

DTC-Sp ile yapılan çalışmalarda optimum pH değerleri Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) için sırasıyla 4.0, 5.5 ve 7.0 olarak bulunmuştur.

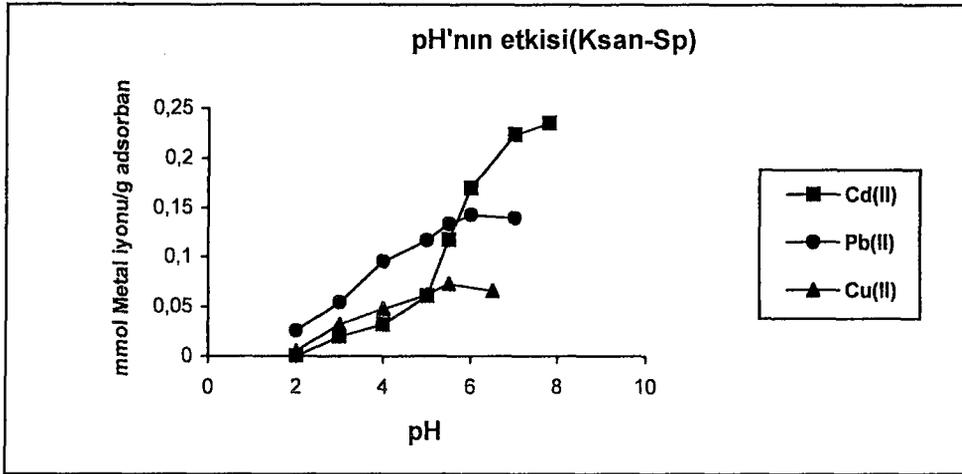
Sporopollenine her üç metalin adsorpsiyonunun pH'nın artmasına bağlı olarak arttığı ve giderek bir optimum pH değerine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Burada metal iyonlarının sporopollenine düşük pH'lardaki adsorpsiyonlarının az olmasını hidrojen iyonlarının metal iyonları ile olan yarışmalı adsorpsiyonuna bağlamak mümkündür. Ksan-Sp ve DTC-Sp'de de her üç metal içinde adsorpsiyon pH arttıkça artmış ve belirli bir optimum değere ulaşmıştır. Bu durum içinde yine hidrojen iyonlarının metal iyonları ile yarışması düşük pH'larda adsorpsiyonun düşmesine neden olabilir . Bunun yanı sıra düşük pH'larda adsorpsiyon yüzeyinin hidrojen iyonlarının yüzeye tutunmalarına bağlı olarak daha pozitif hale gelmesinde pozitif yüklü metal iyonlarının adsorpsiyonunu engellediği düşünülmektedir.

Adsorpsiyon çalışmaları, her bir metal için tespit edilen bu optimum pH'larda yapılmıştır.



Şekil 6.1.1. pH'nın ağır metallerin Sporopollenine adsorpsiyonu üzerine etkisi

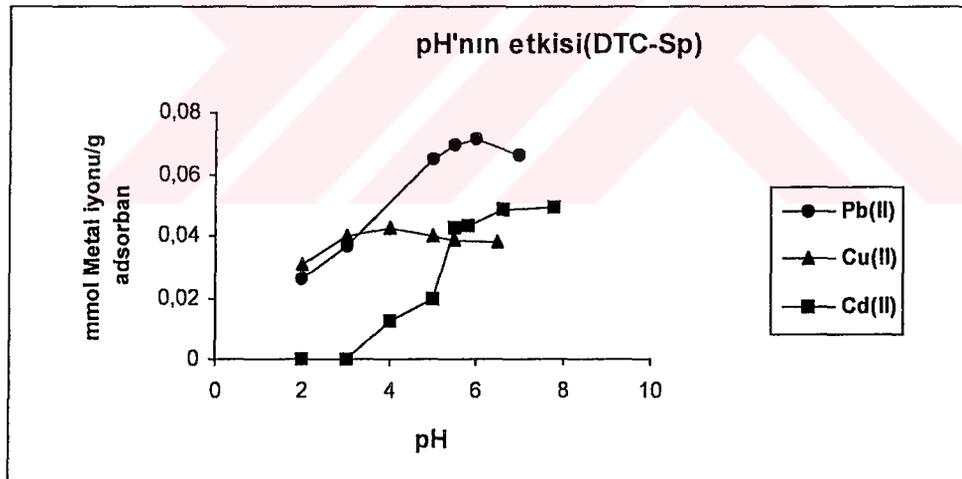
C_0 [● Pb(II)] : 20 mg/L ; C_0 [▲ Cu(II)] : 10 mg/L ; C_0 [■ Cd(II)] : 30 mg/L;
 t : 120 dak. ; m(sporopollenin) : 0.5 g ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat .



Şekil 6.1.2. pH'nın ağır metallerin Ksan-Sp'e adsorpsiyonuna etkisi

C_0 [● Pb(II)] : 20 mg/L ; C_0 [▲ Cu(II)] : 10 mg/L ; C_0 [■ Cd(II)] : 30 mg/L ;

t : 120 dak. ; m (Ksan-Sp) : 0.05 g ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat.



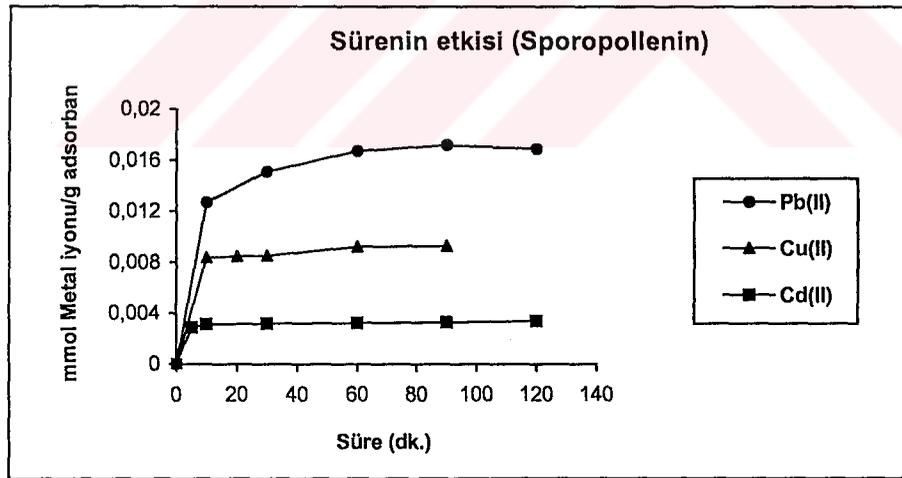
Şekil 6.1.3. pH'nın ağır metallerin DTC-Sp'e adsorpsiyonuna etkisi

C_0 [● Pb(II)] : 20 mg/L ; C_0 [▲ Cu(II)] : 10 mg/L ; C_0 [■ Cd(II)] : 30 mg/L ;

t : 120 dak. ; m (DTC-Sp) : 0.05 g ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat .

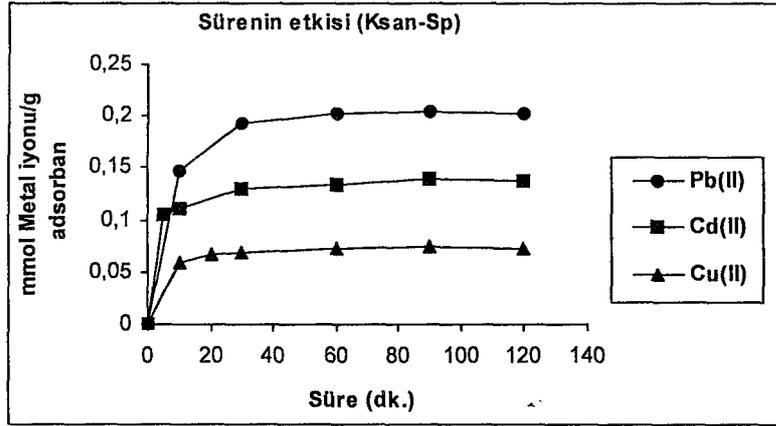
6.2. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Sporopollenin, Ksan-Sp, DTC-Sp üzerine Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'un adsorpsiyonlarına adsorpsiyon süresinin etkisini tespit etmek için deneyler belirlenen optimum pH değerlerinde değişik adsorpsiyon sürelerinde yapılmıştır. Süre çalışmalarında Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) başlangıç iyon derişimleri sırasıyla sporopollenin için 8, 20,18 mg/L ; Ksan-Sp için 8, 30, 18 mg/L ; DTC-Sp için ise 8, 30, 15 mg/L olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2.1, Şekil 6.2.2 ve Şekil 6.2.3'te herbir adsorban için verilmiştir. Bütün adsorbanlar ve çalışılan metaller için adsorpsiyon denge koşulunun 60 dakika içerisinde sağlandığı grafiklerden görülmektedir.



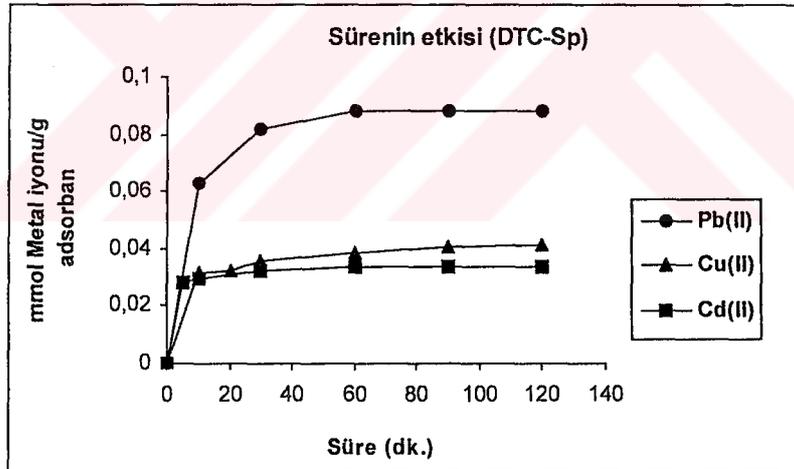
Şekil 6.2.1. Ağır metallerin Sporopollenin üzerine adsorpsiyonuna sürenin etkisi

● -Pb(II) : $C_0 = 20$ mg/L, pH= 6.0 ; ▲ -Cu(II) : $C_0 = 8$ mg/L, pH= 5.0 ; ■ -Cd(II) : $C_0 = 18$ mg/L, pH= 7.0 ; m(sporopollenin) : 0.5 g , Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat



Şekil 6.2.2. Ağır metallerin Ksan-Sp üzerine adsorpsiyonuna sürenin etkisi

• –Pb(II) : $C_0 = 30$ mg/L, pH= 6.0 ; ■–Cd(II) : $C_0 = 18$ mg/L, pH= 7.0 ; ▲–Cu(II) : $C_0 = 8$ mg/L, pH= 5.5 ; m(Ksan-Sp) : 0.05 g, Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat.



Şekil 6.2.3. Ağır metallerin DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna sürenin etkisi

• –Pb(II) : $C_0 = 30$ mg/L, pH= 5.5 ; ■–Cd(II) : $C_0 = 15$ mg/L, pH= 7.0 ; ▲–Cu(II) : $C_0 = 8$ mg/L, pH= 4.0 ; m(DTC-Sp) : 0.05 g, Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat.

Şelatlaştırıcı bir polimerdeki kinetik karakteristikler polimer matrisin yapısına ve özelliklerine bağlıdır. Kompleksleşme için yüzey fonksiyonel gruplarının bulunması tek başına yeterli değildir. Aynı zamanda sterik engel olmaksızın ulaşılabilir olmaları gerekir. Ayrıca iyi bir şelatlaştırıcı polimerde hidrofilitiklik aranan

bir özelliktir (Kantipuly, 1990). Her üç adsorbanda görülen hızlı adsorpsiyon kinetiğini sporopolleninin uygun polimerik yapısına ve hidrofilik özelliğine bağlamak mümkündür.

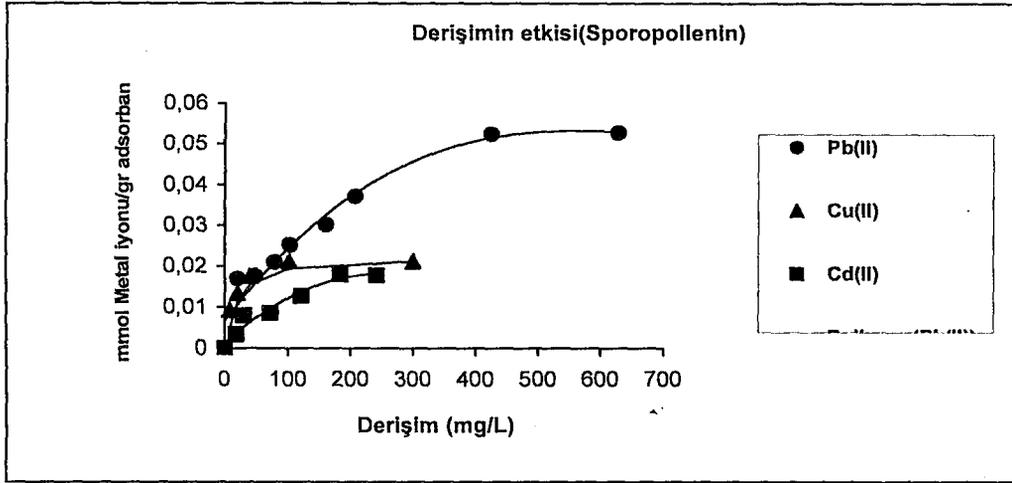
Burada sporopollenin üzerinde meydana gelen hızlı adsorpsiyonda, sporopolleninin hidrofilik yapısının ve adsorpsiyonda rol aldığı düşünülen aromatik, fenolik, hidroksil, karboksil/karbonil gruplarına adsorplanan metal iyonlarının kolayca difüzlenerek ulaşabilir olmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

Ksantatlarda ağır metallerin giderilmesi iyon değişimine benzer bir reaksiyon ile gerçekleşir (Bailey, 1999). İyon değişim reaksiyonları hızlı reaksiyonlar olarak kabul edilmektedir (Kantipuly, 1990). Bu bakımdan Ksan-Sp'de hızlı bir adsorpsiyon kinetiği beklenebilir. Ayrıca sert yumuşak asit baz teorisine göre yumuşak bazlar, yumuşak Lewis asidi olan Cu, Pb, Cd gibi metallerle kararlı kompleksler verme eğilimindedirler (Kim,1999). Ksantat ve ditiyokarbamat fonksiyonel gruplarının ağır metallerle kompleksler oluşturdukları bilinmektedir (Roy ve ark., 2003; Chang ve ark., 2002; Hulanicki ve ark., 1967). Ksan-Sp ve DTC-Sp'de bulunan bu fonksiyonel grupların hızlı adsorpsiyonda etkili oldukları söylenebilir.

Adsorpsiyon kinetiği ile ilgili özellikler Bölüm 6. 6'da detaylı olarak tartışılmıştır.

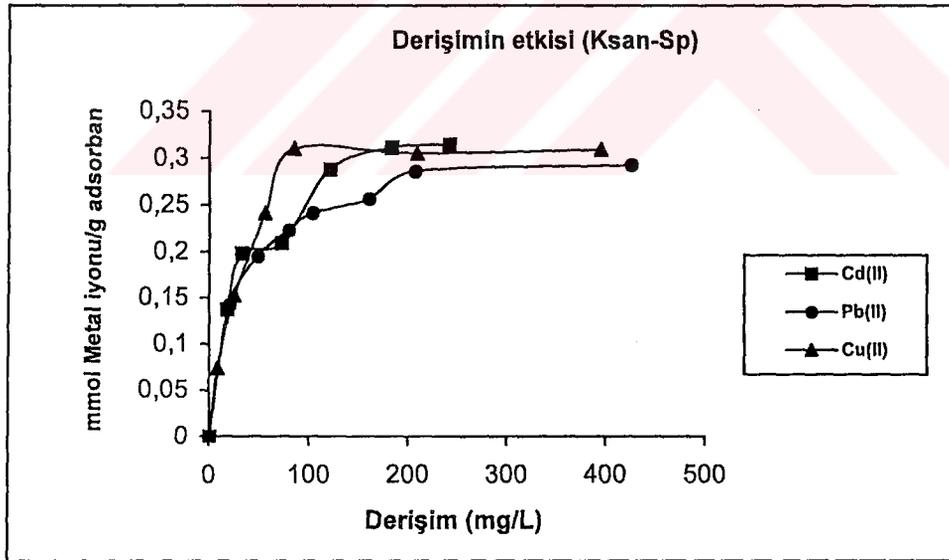
6.3. Derişimin Adsorpsiyona Etkisi

Bu bölümde metal iyonlarının başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Bunun için Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin optimum pH'larda hazırlanan çözeltileri 60 dakikalık optimum adsorpsiyon süresi boyunca her bir adsorbanla muamele edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması ve adsorpsiyon çalışmaları materyal ve metod bölümünde, Bölüm 5.4.6 ve Bölüm 5.5'te verildiği şekilde yapılmıştır. Başlangıç derişimlerinin adsorpsiyona etkisi Şekil 6.3.1, Şekil 6.3.2 ve Şekil 6.3.3'te gösterilmiştir.



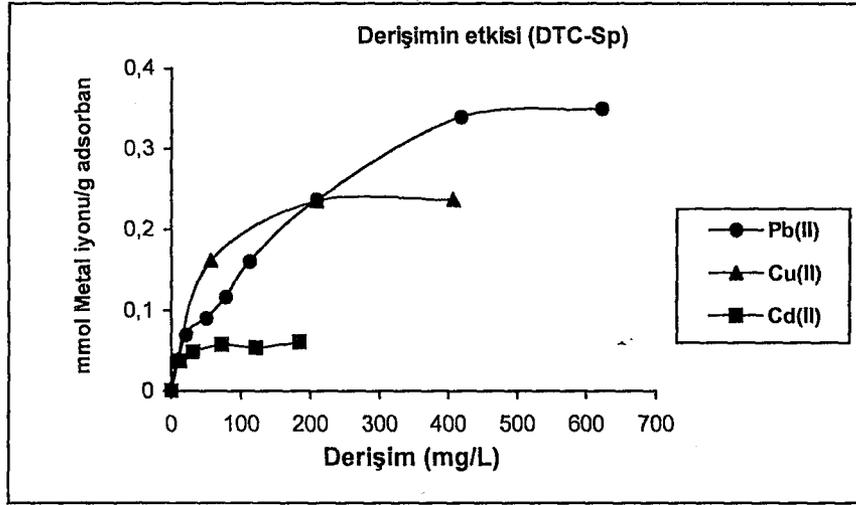
Şekil 6.3.1. Sporopollenin üzerine adsorpsiyona metal başlangıç derişiminin etkisi

• -Pb(II) : pH= 6.0 ; ▲ -Cu(II) : pH= 5.0 ; ■-Cd(II) : pH= 7.0 ; m(sporopollenin) : 0.5 g ;
t : 60 dak. ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat



Şekil 6.3.2. Ksan-Sp üzerine adsorpsiyona metal başlangıç derişiminin etkisi

■-Cd(II) : pH= 7.0 ; • -Pb(II) : pH= 6.0 ; ▲ -Cu(II) : pH= 5.5 ; m(Ksan-Sp) : 0.05 g ;
t : 60 dak. ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat.



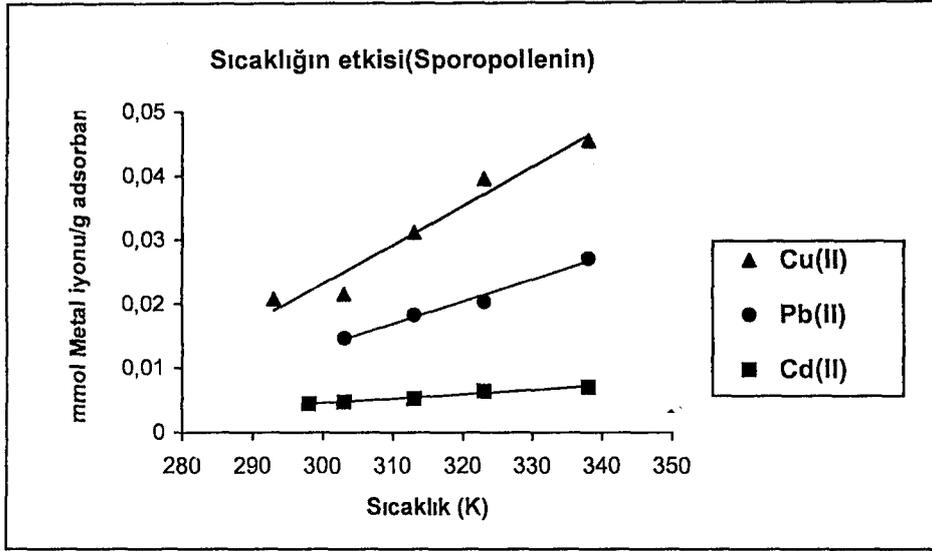
Şekil 6.3.3. DTC-Sp üzerine adsorpsiyona metal başlangıç derişiminin etkisi

- –Pb(II) : pH= 5.5 ; ▲ –Cu(II) : pH= 4.0 ; ■ –Cd(II) : pH= 7.0 ; m(DTC-Sp) : 0.05 g ;
t : 60 dak. ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat.

Adsorpsiyon izotermeleri ve adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili değerlendirmeler Bölüm 6.5'te detaylı olarak tartışılmıştır.

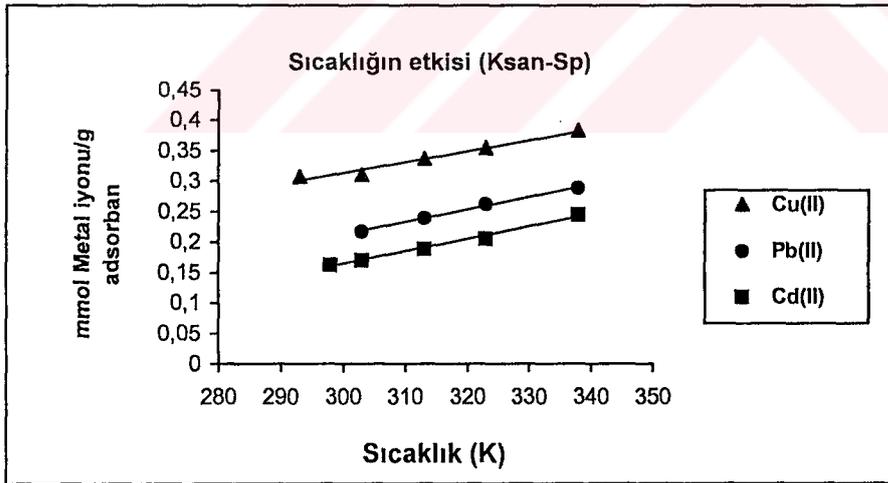
6.4. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için, belirlenen optimum pH'larda optimum süreler dikkate alınarak 20-65 °C'ler arası değişik sıcaklıklarda temostatlı su banyosu kullanılarak deneyler yapılmıştır. Sıcaklık çalışmalarında Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) başlangıç iyon derişimleri sırasıyla sporopollenin için 60, 20, 20 mg/L ; Ksan-Sp için 70, 50, 18 mg/L ; DTC-Sp için ise 75, 10, 10 mg/L olarak alınmıştır Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi her bir adsorban için Şekil 6.4.1, Şekil 6.4.2 ve Şekil 6.4.3'te gösterilmiştir.



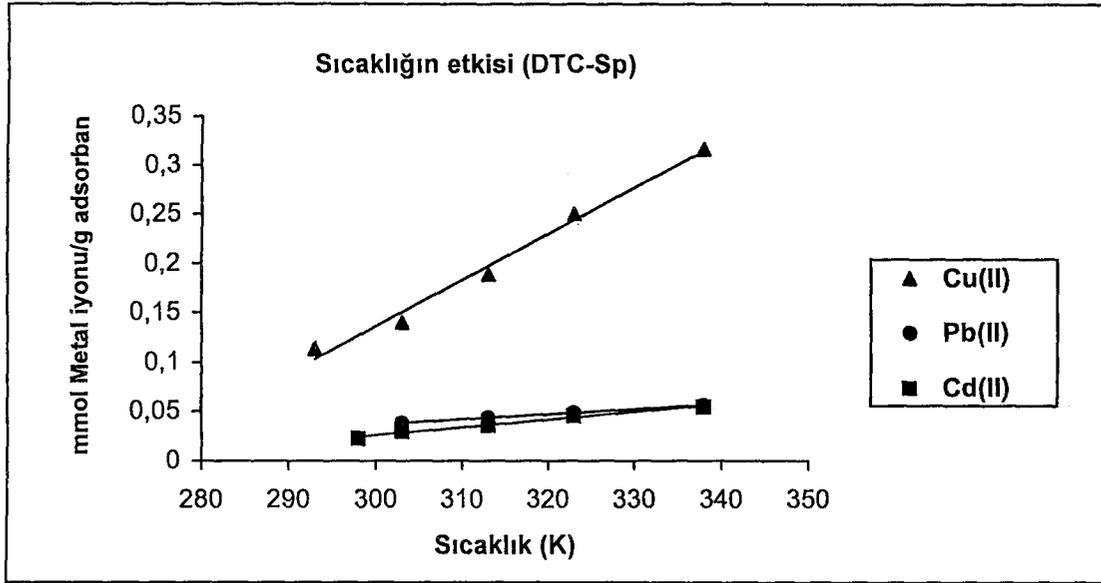
Şekil 6.4.1. Metallerin sporpollenine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

▲ –Cu(II) : $C_0 = 60$ mg/L, pH= 5.0 ; ● –Pb(II) : $C_0 = 20$ mg/L, pH= 6.0 ; ■ –Cd(II) : $C_0 = 20$ mg/L, pH= 7.0 ; m(sporpollenin) : 0.5 g ; t : 60 dak. ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat



Şekil 6.4.2. Metallerin Ksan-Sp üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

▲ –Cu(II) : $C_0 = 70$ mg/L, pH= 5.5 ; ● –Pb(II) : $C_0 = 50$ mg/L, pH= 6.0 ; ■ –Cd(II) : $C_0 = 18$ mg/L, pH= 7.0 ; t : 60 dak. ; m(Ksan-Sp) : 0.05 g, Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat.



Şekil 6.4.3. Metallerin DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi

▲ –Cu(II) : $C_0 = 75$ mg/L, pH= 4.0 ; ● –Pb(II) : $C_0 = 10$ mg/L, pH= 5.5 ; ■ –Cd(II) : $C_0 = 10$ mg/L, pH= 7.0 ; m(DTC-Sp) : 0.05 g ; t : 60dak ; Ortam : 0.1 M asetik asit-asetat.

Şekil 6.4.1, Şekil 6.4.2 ve Şekil 6.4.3'te de görüldüğü gibi her üç adsorban için de ağır metal iyonlarının adsorpsiyonları sıcaklıkla artmıştır. Buradan her üç adsorban için de adsorpsiyon işleminin endotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

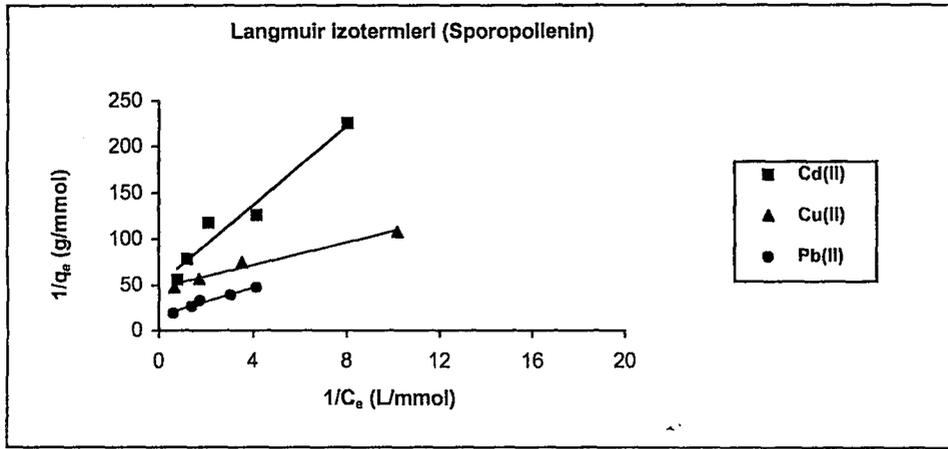
Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini incelemek için elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon işlemine ilişkin termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Her bir adsorpsiyon işlemine ilişkin grafiksel değerlendirmeler ile ΔH° , ΔS° ve ΔG° değerleri Bölüm 6.7'de verilmiştir.

6.5. Adsorpsiyon İzotermi

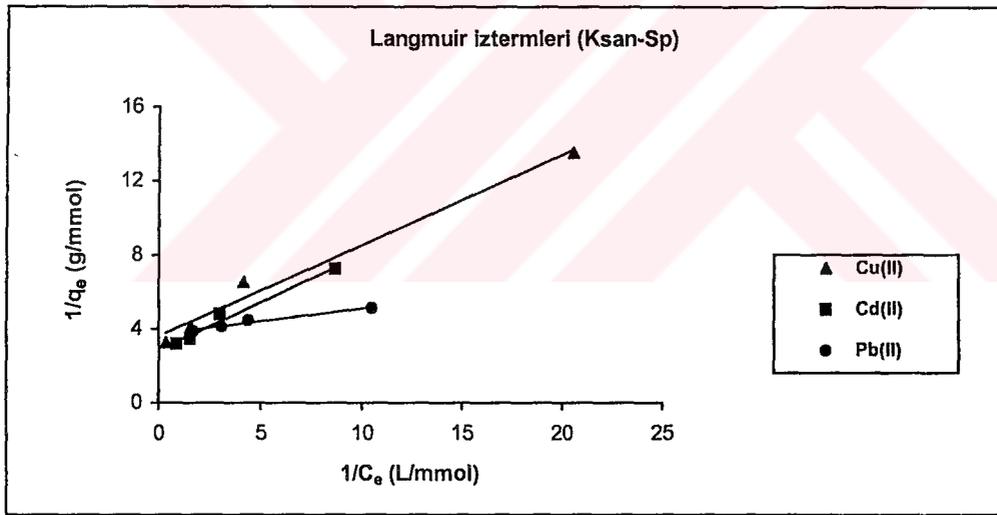
Adsorpsiyon mekanizmasını tespit etmek ve adsorpsiyon karakteristik özelliklerini yorumlamak için Langmuir, Freundlich ve D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermi çizilmiş ve bu suretle deneysel sonuçlar değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon izoterminden, adsorpsiyon kapasitesi, bağlanma sabiti ve adsorpsiyonun ortalama serbest enerjisi (E) gibi değerler hesaplanmış ve elde edilen değerler her adsorpsiyon izotermine ait bölümde ayrı ayrı tablolar halinde gösterilmiştir. Mikro gözenekli yapılarda adsorpsiyon için geliştirilen D-R izoterminden elde edilen E değerleri esas alınarak adsorpsiyon mekanizması yorumlanmıştır.

Langmuir izotermi :

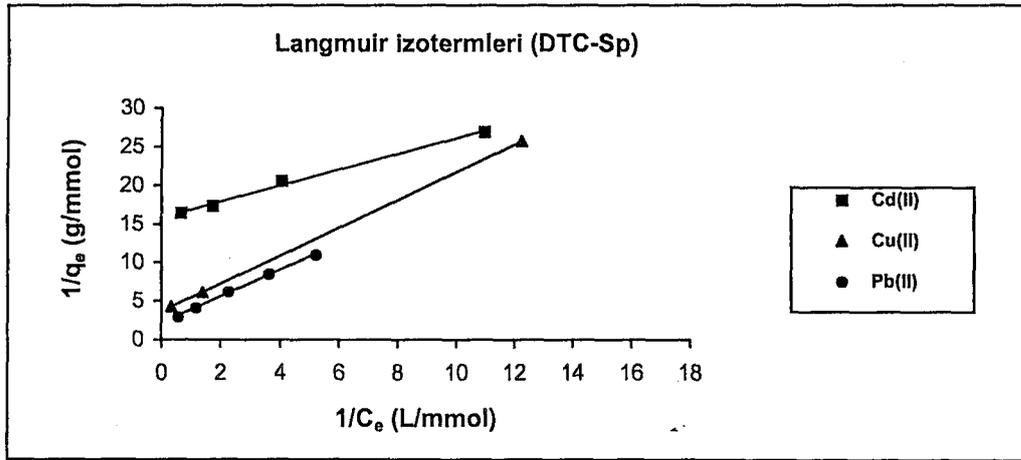
Langmuir izotermi her bir adsorbanla ilgili olarak Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) için ayrı ayrı çizilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Şekil 6.5.1, Şekil 6.5.2 ve Şekil 6.5.3'te gösterilmiştir. Langmuir izotermi $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edilmiştir. Elde edilen doğrunun kesim noktasından adsorpsiyon kapasiteleri (Q^0) ve doğrunun eğiminden de adsorpsiyon sabiti (b) değerleri hesaplanmıştır. Langmuir izotermine ait değerler Tablo 6.5.1'de verilmiştir.



Şekil 6.5.1. Metallerin Sporopollenine adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir izotermi



Şekil 6.5.2. Metallerin Ksan-Sp'e adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir izotermi



Şekil 6.5.3. Metallerin DTC-Sp'e adsorpsiyonu ile ilgili Langmuir izotermi

Tablo 6.5.1. Langmuir izoterminden elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Adsorban	Metal	Q^0 (mmol/g)	Q^0 (mg/g)	b (L/mmol)/(L/mg)	Denklem	R^2	r
Sporopollenin	Cu	0,021365	1,358	7,575 / 0,1192	$y = 6,1801x + 46,806$	0,9758	0,076
	Pb	0,061989	12,844	2,068 / 0,009982	$y = 7,8001x + 16,132$	0,9693	0,191
	Cd	0,019812	2,227	2,343 / 0,02084	$y = 21,549x + 50,475$	0,9529	0,208
Ksan - Sp	Cu	0,2771	17,612	7,346 / 0,1156	$y = 0,491x + 3,6082$	0,9831	0,0397
	Pb	0,2670	55,237	27,303 / 0,132	$y = 0,137x + 3,7406$	0,9669	0,0206
	Cd	0,3500	39,344	5,531 / 0,0492	$y = 0,5167x + 2,8571$	0,9808	0,1000
DTC - Sp	Cu	0,2734	17,372	2,032 / 0,03198	$y = 1,7998x + 3,6579$	1,000	0,131
	Pb	0,4572	94,742	1,268 / 0,00612	$y = 1,7247x + 2,187$	0,9976	0,282
	Cd	0,0631	7,0908	15,44 / 0,13733	$y = 1,0269x + 15,853$	0,9951	0,0383

Ksan-Sp'ye Pb(II), Cu(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasiteleri Cd(II) > Cu(II) > Pb(II) şeklinde bulunmuştur.

Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'un etil ksantatlarının çözünürlükleri düşük çözünürlükten yüksek çözünürlüğe doğru olmak üzere Cu(II), Pb(II), Cd(II) şeklinde sıralanır (Chaudhari ve ark., 1996). Çözünmez nişasta ksantatı kullanarak yaptıkları çalışmada reçinenin metallere karşı seçiciliğinin çözünürlükle ters orantılı olduğunu tespit etmişlerdir. Buna göre Ksan-Sp'nin adsorpsiyon kapasitelerinin Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) şeklinde gerçekleşmesi beklenir. Ancak adsorpsiyon kinetiği bölümünde (Bölüm 6.6.) bulunan Tablo 6.3'ten de anlaşılacağı üzere parçacık içi difüzyon sabitleri Cd(II) > Pb(II) > Cu(II) şeklinde gerçekleşmiştir. Dolayısıyla parçacık içi difüzyonun adsorpsiyona katkısı Cd ve Pb'da Cu'a göre oldukça yüksektir. Sporopollenin yapısında bulunan gözenekler mikro gözenek (2 nm'den küçük gözenekler) tarifine göre daha büyük gözeneklerdir. Gözenekli yapılarda gözenek duvarları ile adsorplanan maddenin etkileşimi adsorpsiyonun etkinliğini artırır (Bölüm 2.3 – Adsorpsiyon izotermi). Adsorplanan moleküller mikro gözeneklerde gözenek duvarları tarafından daha yakından çevrelendiğinde adsorpsiyon kuvvetlerinin kuvvet-mesafe karakteristikleri dolayısıyla adsorpsiyon etkinliği artar. Cd(II), Pb(II), Cu(II)'nin hidrate yarıçapları Cd(II) > Cu(II) > Pb(II) şeklinde sıralanır. Bu bakımdan Cd(II) için parçacık içi difüzyonun adsorpsiyonda katkısının daha fazla olduğu düşünülmektedir. Pb(II)'nin parçacık içi difüzyon sabiti Cu(II)'ye göre büyük bulunmuştur. Bu durum Pb(II)'nin Cu(II)'ye göre daha büyük, daha az elektronegatif ve daha kolay polarize olabilmesi ile açıklanabilir. Bu bakımdan adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sıralamanın Cd(II) > Cu(II) > Pb(II) şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir.

DTC-Sp için adsorpsiyon kapasiteleri ise Pb(II) > Cu(II) >> Cd(II) şeklinde sıralanmıştır. Tablo 6.6.3.'ten de görüleceği üzere parçacık içi difüzyon etkisi DTC-Sp'de Pb(II)'nin adsorpsiyonunda oldukça etkili olmuştur. k_{id} değerleri Pb >> Cd > Cu şeklinde sıralanmıştır. DTC-Sp'nin bakır ve kurşunu tutma kapasitesi kadmiyuma göre oldukça yüksektir. DTC-Sp'nin kadmiyuma göre bakır ve kurşuna karşı seçici davrandığı görülmüştür.

b değerleri adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına oranını temsil eder (Kim ve ark. 1999). Ksan-Sp'de b değerleri Cu(II) ve Cd(II) için aynı değer büyüklükleri ölçüsünde çıkmış; ancak Pb(II) için Cu(II) ve Cd(II) 'a göre oldukça yüksek çıkmıştır. Tablo 6.5.3'teki E değerleri incelendiğinde Ksan-Sp'e Pb(II) adsorpsiyonuna ait ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri 16 kJ/mol değerinin üzerinde çıkmıştır. Bu durum Ksan-Sp'nin şelatlaştırıcı etkisinin Pb(II) için daha etkin olduğunun göstergesidir. Buna bağlı olarak b değerinin Pb(II) için daha yüksek çıktığı düşünülmektedir. Aynı durum DTC-Sp'de Cd(II) için elde edilmiştir. Hesaplanan E değeri Cd(II) içinde 16 kJ/mol değerinin üzerinde çıkmıştır. Buna bağlı olarak DTC-Sp'de Cd(II) için elde edilen b değeri diğerlerine göre daha yüksek çıkmıştır.

Genel olarak düşük maliyetli adsorbanlarla elde edilmiş ksantatlara ilişkin adsorpsiyon kapasiteleri Cd(II) için 15.7 – 21.4 mg Cd/g reçine arasında; Pb(II) için ise 31.08-41.44 mg/g reçine arasında verilmiştir. (Bailey ve ark., 1999). Bizim Ksan-Sp için bulduğumuz sonuçlar bu değerlerin üzerinde olmak üzere Cd(II) için 39.34 mg/g reçine ve Pb(II) için ise 55.24 mg/g reçine olarak bulunmuştur. Tablo 6.5.1'de verilen Q^0 değerleri göz önüne alındığında Pb(II) için DTC-Sp'de elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin Ksan-Sp için elde edilen adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık iki katı olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra Cd(II) için Ksan-Sp'nin adsorpsiyon kapasitesinin, DTC-Sp'nin adsorpsiyon kapasitesinin yaklaşık 6 katı olduğu, Cu(II) için ise her iki adsorbanın adsorpsiyon kapasitelerinin yaklaşık eşit çıktığı görülmektedir.

Pehlivan ve ark.(1994), 1,2-diaminoetilsporopollenin üzerinden dikloro-anti glioksim ve bromoasetik asit kullanarak glioksim ve karboksil grubu bağlı bis-diaminoetilglioksim-sporopollenin (b-DAEG-sporopollenin) ve karboksilli diamino-etilsporopollenin (DAEC-sporopollenin) adsorbanlarını elde etmişlerdir. Elde edilen bu adsorbanlar üzerine Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Al(III) metal iyonlarının adsorpsiyonunu pH'nın fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Yapılan kesikli tip adsorpsiyon çalışmalarında her iki adsorbanında metal iyonlarının 1×10^{-3} M'lık başlangıç konsantrasyonlarında optimum pH'larda Al(III) hariç diğer metaller için %90 veya daha üstünde bir metal tutma özelliği gösterdiği tespit edilmiş ve metal tutma sırası b-DAEG-sporopollenin için $Ni \geq Cu > Co > Zn > Cd > Al$, DAEC-

sporopollenin için ise $Cu \geq Ni > Co > Zn > Cd > Al$ olarak tespit edilmiştir. Bu sıralama daha çok iyonik potansiyel, q/r, kimyasal özellikler, iyonik yarıçap ve hidrolizle açıklanmıştır. Ayrıca $Cu(2,8)$ 'ın, $Cd(1,9)$ ve $Zn(2,4)$ 'dan daha büyük iyonik potansiyele sahip olduğu ve hidratlaşmış hal göz önüne alındığında Cu 'ın en küçük yarıçapa sahip olduğu dolayısıyla Cu iyonlarının polimerik matrikse daha kolay ulaşabildiği, bunda Cu 'ın adsorpsiyon kapasitesinin diğerlerine göre yüksek çıkmasına neden olduğu belirtilmiştir.

Wing ve ark. (1975), hazırlamış oldukları çözünmez nişasta ksantatlarına bazı ağır metallerin adsorpsiyonlarını araştırmışlardır. $Cu(II)$, $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ için adsorpsiyon kapasitelerini 0.25-0.44 mmol/g reçine arasında bulunmuşlardır. Bizim yaptığımız çalışmada da Ksan-Sp ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada Ksan-Sp için elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri $Cu(II)$, $Pb(II)$ ve $Cd(II)$ için sırasıyla 0.28, 0.27 ve 0.35 mmol/g olarak bulunmuştur.

Tare ve ark. (1987), çözünmez ksantatlarla çözünür ksantatları adsorpsiyon etkinlikleri açısından karşılaştırmak üzere mısır nişastası patates nişastası ve toz selülozdan çözünmez ksantatlar hazırlamışlardır. Çözünür ksantat olarak da çözünür nişasta ksantatı hazırlamışlardır. Burada karşılaştırmada kullanılan metaller $Cd(II)$ ve $Cr(VI)$ iyonlarıdır. Sonuçta çözünmez nişasta ksantatıyla en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Burada kadmiyum için ~60 mg/g reçine, $Cr(VI)$ için ise ~9 mg/g'lık adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.

Tare ve ark. (1991), değişik pH'larda ve değişik iyonik şiddetlerde çözünür ve çözünmez nişasta ksantatları hazırlayarak ağır metalleri giderme etkinlikleri üzerinde durmuşlardır. Kadmiyum için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 29.6 mg/g olarak bulmuşlardır. Bizim elde ettiğimiz sonuç kadmiyum için 39.34 mg/g olduğu göz önüne alındığında Ksan-Sp'nin kapasitesinin literatürdeki diğer çalışmalarla kıyaslanabilecek ölçüde yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

Chaudhari ve ark. (1999), çözünür nişasta ksantatının sulu ortamlarda ağır metallerle etkileşimini ele almışlar ve $Hg(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ ve $Ni(II)$ 'nin adsorpsiyon şartlarını araştırmışlardır. Başlangıç konsantrasyonuna göre $Cd(II)$ 'nin 5.5 mg/L'lik (50mL) konsantrasyonu için %80'lik, $Ni(II)$ 'nin 19.2 mg/L'lik (50mL) konsantrasyonu için de %50'lik bir ayırma etkinliği belirlemişlerdir. $Hg(II)$ ve

Cu(II)'nin 19-20 mg/L'lik konsantrasyonları içinde yine %80'lik bir ayırma etkinliği tespit etmişlerdir.

Kim ve ark. (1999), kahverengi deniz algine ksantat bağlayarak ağır metallerin giderilmesindeki etkinliklerini araştırmışlardır. Pb^{2+} için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 1215 mg/g olarak bulmuşlardır. Bu adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir. Bu çalışmada 1×10^{-5} M'lık metal çözeltileri ile yapılan çalışmada bazı metallerin giderilme etkinlikleri $Cu^{2+} = Pb^{2+} = Cd^{2+} \gg Ni^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} \gg Ca^{2+} > Mg^{2+}$ olarak verilmiştir.

Bose ve ark. (2002), sentezledikleri çözünmez nişasta ksantatı ile Cu(II) adsorpsiyon kapasitesini (Zn(II) ve CN^- iyonlarının varlığında) 11.3 mg/g, Zn(II) adsorpsiyon kapasitesinde (Cu(II) ve CN^- iyonlarının varlığında) 4.1 mg/g olarak bulmuşlardır. Bizim yaptığımız çalışmada Ksan-Sp ile Cu(II) için elde ettiğimiz adsorpsiyon kapasitesi (17.61 mg/g) bu çalışmadaki adsorpsiyon kapasitesinden yüksek çıkmıştır. Ancak CN^- gibi kompleksleştiricilerin varlığında adsorpsiyon kapasitesinin düşeceği göz ardı edilmemelidir.

Imai ve ark. (1980), değişik aminoselüloz türevlerini ditiyokarbamatlarına dönüştürerek pek çok ağır metalin adsorpsiyonlarını ele almışlardır. Çalışılan metallerden Cu(II)'nin adsorpsiyon kapasitesini 7.3-15 mg/g reçine; Pb(II)'nin adsorpsiyon kapasitesinde 6.9-9.5mg/g reçine olarak belirtmişlerdir.

Lezzi ve Cobianco (1994), polistiren-etilenglikol aşırı kopolimerine amin gurubu bağlayarak hazırladıkları reçineyi daha sonra ditiyokarbamatına dönüştürmüşlerdir. Sonuçta bu adsorban kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında iki saatlik süre sonunda 18-20 ppm'lik çözeltilerdeki metal iyon konsantrasyonlarının bakır kurşun ve kadmiyum için sırasıyla 0.1;0.90 ve 0.44 ppm'lik konsantrasyon seviyelerine düşürülebildiği belirtilmiştir.

Kesenci ve ark.(1997), ditiyokarbamat takılı eşboyutlu polistiren mikrokürelerle sulu çözeltilerden kadmiyum iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmışlar ve pH=7'de maksimum adsorpsiyon kapasitesini 13.7 mg/g polimer olarak belirlemişlerdir. Aynı optimum pH'da bizim çalışmamızda DTC-Sp ile Cd(II) için elde ettiğimiz adsorpsiyon kapasitesi (7.09 mg/g) bu çalışmada elde edilen sonuçtan daha düşük çıkmıştır.

Wen ve ark (1997), akrilaminofosfonik-ditiyokarbamat şelatlaştırıcı liflerle bazı eser elementlerin zenginleştirme şartlarını araştırmışlar ve pH=6'da yüksek metal iyon konsantrasyonları kullanarak lif kapasitelerini belirlemişlerdir. Bakır kurşun ve kadmiyum için lif kapasitelerini sırasıyla 31.9, 27.6 ve 0.834 $\mu\text{mol/g}$ lif olarak tespit etmişlerdir. DTC-Sp ile Cu(0.273 mmol/g), Pb(0.457 mmol/g) ve Cd (0.063 mmol/g) için elde etmiş olduğumuz adsorpsiyon kapasiteleri bu çalışmadaki değerlerin çok üstünde çıkmıştır.

Denizli ve ark. (2000), ditiyokarbamat katılmış polistiren mikrokürelerle yaptıkları çalışmada pH=7'de Hg(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesini 33.2 mg/g kuru polimer olarak bulmuşlardır. Aynı adsorbanla Cd(II), Cu(II) ve Pb(II)'nin varlığında Hg(II) için adsorpsiyon kapasitesini 22.92 mg/g olarak bulmuşlardır. Karışım çalışmalarında Cd(II), Cu(II) ve Pb(II)'nin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1.92, 3.76 ve 6.17 mg/g olarak bulunmuştur. DTC-Sp ile elde ettiğimiz adsorpsiyon kapasitesi sonuçları bu çalışmada elde edilen sonuçlardan daha yüksek çıkmıştır.

Monser ve ark.(2002), sodyum dietil ditiyokarbamat immobilize edilmiş aktif karbon kullanarak elektro-kaplama atık sularında Cu(II), Zn(II) ve Cr(VI) iyonlarının giderilmesini çalışmışlar ve bu metallere ait adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 38.0, 9.9 ve 6.84 mg/g olarak bulmuşlardır.

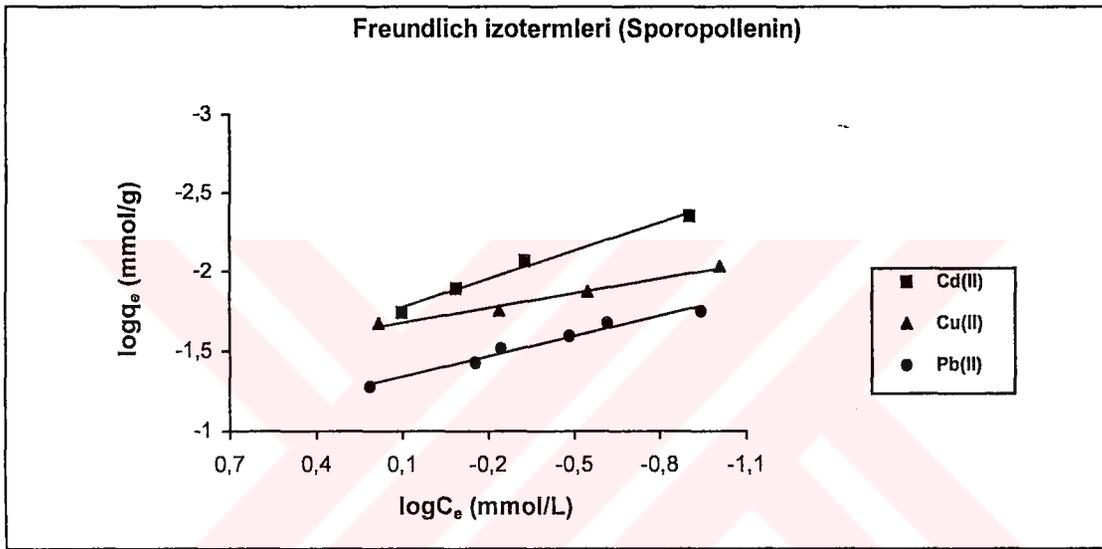
Roy ve ark.(2003), yaptıkları çalışmada stiren-divinilbenzen kopolimerine ditiyokarbamat fonksiyonel grup bağlayarak elde ettikleri reçineye Cu,Ni,Pb,Fe,As ve Mn'nin sorpsiyon şartlarını araştırmışlardır. Reçinenin sorpsiyon kapasitesi Ni(II) için 37 mg/g, Cu(II) için 35 mg/g, Fe(III) için 29 mg/g ve Pb(II) için 23 mg/g olarak bulunmuştur.

Monser ve ark. (2002) ve Roy ve ark.(2003)'nın bakır için elde ettikleri sonuçlar DTC-Sp ile elde edilen sonucun yaklaşık iki katı çıkmasına rağmen DTC-Sp'nin kurşunu tutma kapasitesi Roy ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadaki değerden yaklaşık beş kat daha yüksek çıkmıştır.

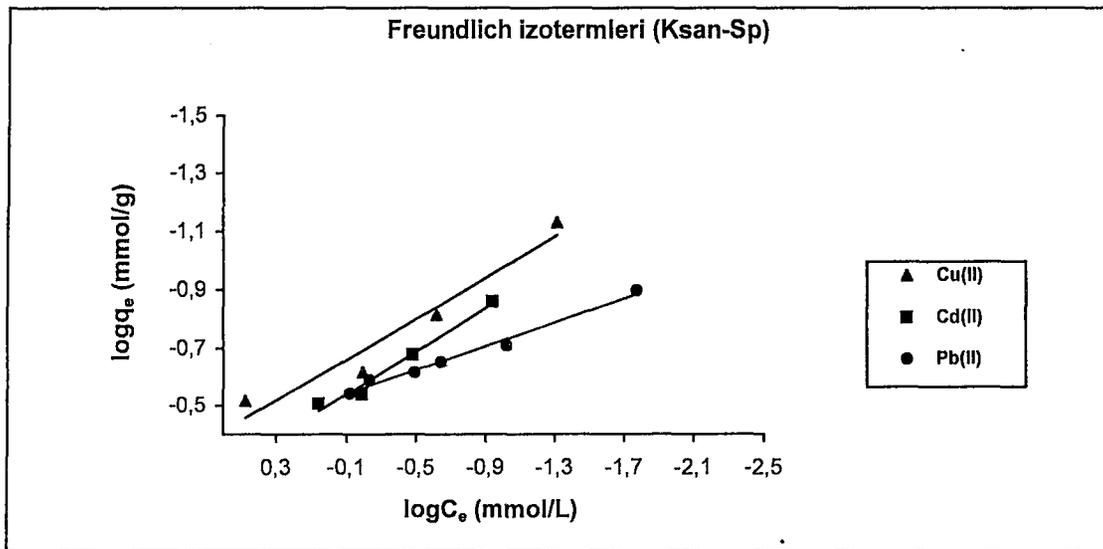
Genel olarak DTC-Sp'nin Cu(II) ve Cd(II) için adsorpsiyon kapasitesinin literatürde belirtilen ditiyokarbamatlarla yapılan çalışmalardaki adsorpsiyon kapasitelerine yakın olduğu ancak Pb(II) tutma kapasitesinin bariz bir şekilde yüksek olduğu görülmektedir.

Freundlich izotermeleri :

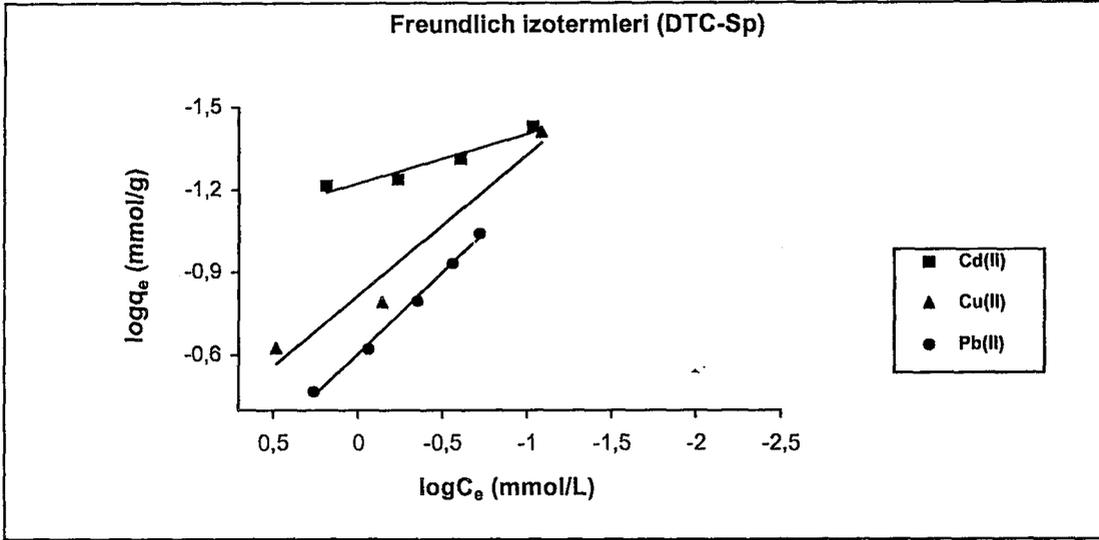
Freundlich izotermeleri $\log q_e$ ' ye karşı $\log C_e$ değerleri grafiğe geçirilerek elde edildi. Doğrusallaştırılmış Freundlich eşitliğine göre elde edilen doğruların kesim noktasından, adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve doğrunun eğiminden de adsorpsiyon sabiti (n) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 6.5.2'de özetlenmiştir. Her bir adsorban için elde edilen Freundlich izotermeleri Şekil 6.5.4-Şekil 6.5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 6.5.4. Metallerin Sporopollenine adsorpsiyonu ile ilgili Freundlich izotermeleri



Şekil 6.5.5. Metallerin Ksan-Sp'e adsorpsiyonu ile ilgili Freundlich izotermeleri



Şekil 6.5.6. Metallerin DTC-Sp'e adsorpsiyonu ile ilgili Freundlich izotermi

Tablo 6.5.2. Freundlich izoterminden elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Adsorban	Metal	K_F (mmol/g)	n (g/l)	Denklem	R^2
Sporopollenin	Cu	0,0195	3,25	$y = 0,3074x - 1,7101$	0,9815
	Pb	0,0411	2,36	$y = 0,423x - 1,3858$	0,975
	Cd	0,0146	1,69	$y = 0,593x - 1,8362$	0,9855
Ksan - Sp	Cu	0,234	2,84	$y = 0,3522x - 0,6245$	0,9466
	Pb	0,300	4,87	$y = 0,2055x - 0,5222$	0,9864
	Cd	0,314	2,69	$y = 0,3723x - 0,5026$	0,9765
DTC - Sp	Cu	0,153	1,96	$y = 0,5104x - 0,8155$	0,9572
	Pb	0,248	1,70	$y = 0,5867x - 0,6052$	0,9949
	Cd	0,0597	5,63	$y = 0,1776x - 1,2242$	0,9225

Sporopollenine Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerini karşılaştırdığımızda, adsorpsiyonun daha çok Freundlich tipi adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterdiği görülmektedir.

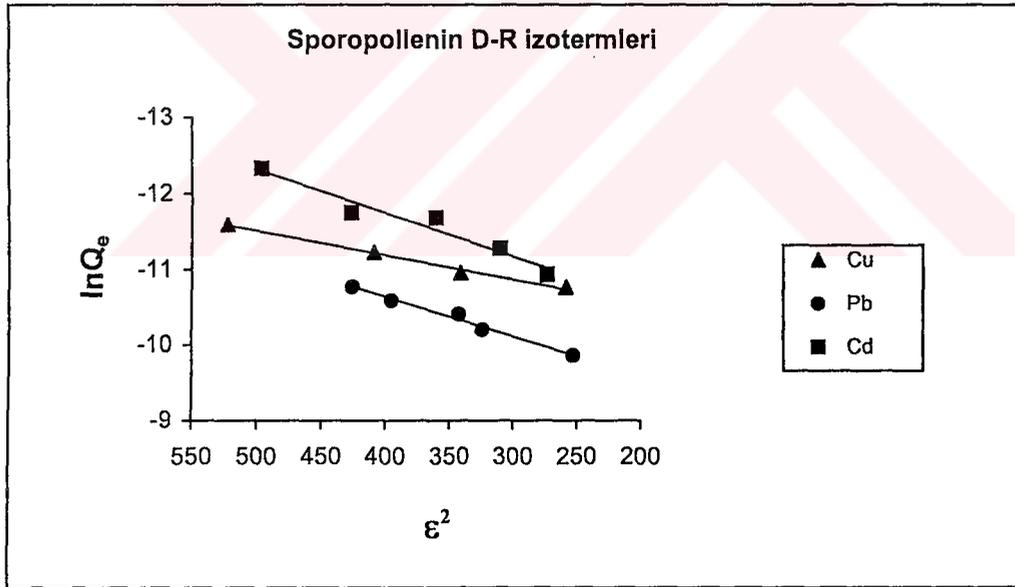
Tablo.6.5.1 ve Tablo.6.5.2’de adsorpsiyon izotermine ait R^2 değerleri verilmiştir. Bu durum Sporopollenin üzerindeki adsorpsiyon konumlarının heterojenliğinin bir göstergesidir. Sporopollenin üzerine Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)’nin adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırıldığında $Pb(II) \gg Cu(II) > Cd(II)$ şeklinde olduğu görülür. Tablo 6.5.2’de görüldüğü gibi n değerleri 1’den büyüktür ($n > 1$). Bu durum en genel durumdur ve yüzey yoğunluğundaki artışla birlikte adsorban-adsorplanan etkileşimindeki azalma durumunu ifade eder (Reed, 1993). Ayrıca Freundlich izotermi sonsuz yüzey kaplama durumunu matematiksel olarak ifade eder ve $n > 1$ durumu katı yüzeyinde adsorplanan türler arasında istenmeyen etkileşimlerin varlığını gösterir (Reed, 1993). Adsorban-adsorplanan etkileşimindeki azalma da bu istenmeyen etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.

Ksan-Sp ve DTC-Sp adsorbanlarına Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)’nin adsorpsiyonları Langmuir tipi adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir. Ancak her iki adsorbanda da Pb(II) nin adsorpsiyonu Freundlich izotermine de uygunluk göstermiştir. Her iki adsorbanda da bütün metal iyonlarının Langmuir tipi bir adsorpsiyon izotermi takip etmesi, Ksan-Sp ve DTC-Sp’de yapılan modifikasyonlar sonucu adsorpsiyon konumlarının homojen bir hal aldığı göstermektedir. Hesaplanan r değerleri (Tablo 6.5.1) $0 < r < 1$ aralığında çıkmıştır. Bu durum Langmuir izotermine uygunluğunu göstermektedir (Özacar ve ark., 2003).

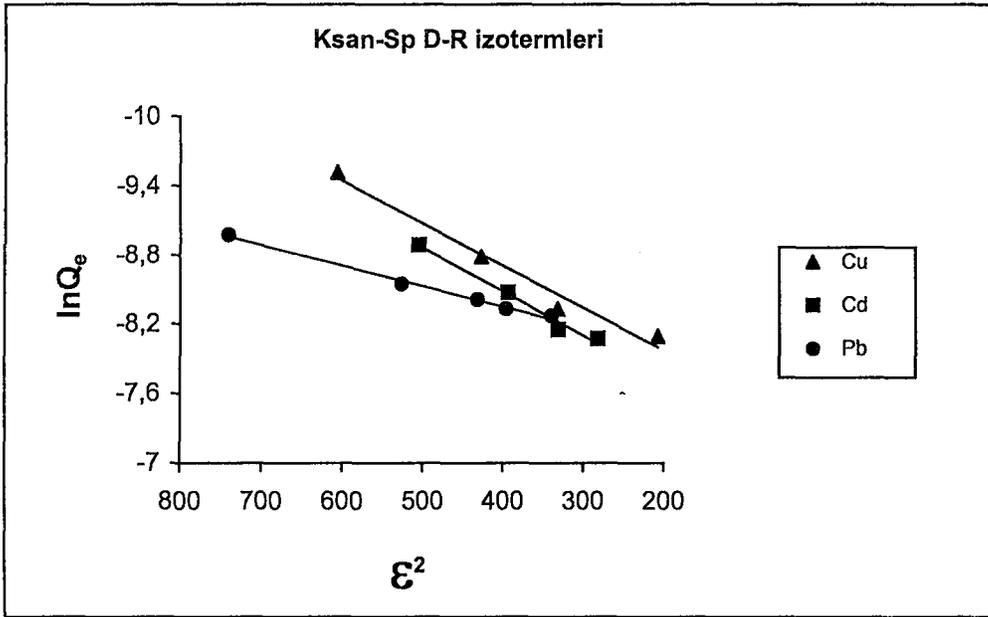
Bakır iyonlarını tutma kapasitesi bakımından adsorbanlar karşılaştırıldığında sıralama $DTC-Sp = Ksan-Sp \gg Sporopollenin$, Kurşun iyonlarını tutma kapasitesi bakımından karşılaştırıldığında $DTC-Sp > Ksan-Sp \gg Sporopollenin$ ve Kadmiyum iyonlarını tutma kapasitesi bakımından karşılaştırıldığında ise $Ksan-Sp \gg DTC-Sp \gg Sporopollenin$ şeklinde sıralanmaktadır. Buradan yapılan modifikasyonlarla sporopolleninin ağır metalleri giderme kapasitelerinin önemli ölçüde artırıldığını söylemek mümkündür. Ayrıca kadmiyumun giderilmesinde Ksan-Sp’nin DTC-Sp ve sporopollenine göre çok daha etkin olduğu gözlenmiştir.

D-R (Dubinin-Radushkevich) izotermeleri :

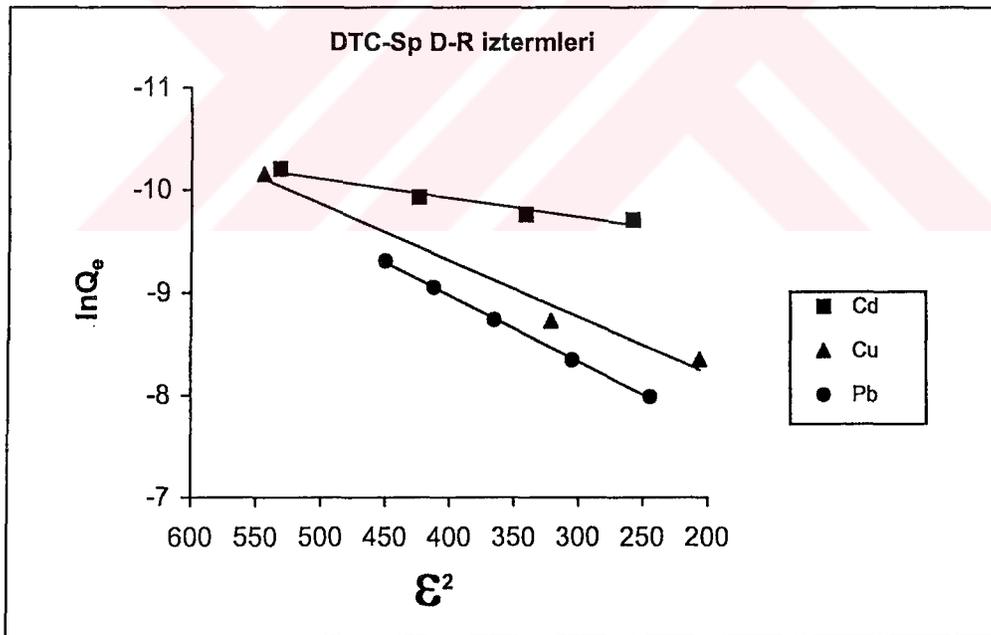
D-R izotermeleri eş boyutlu / tek tip gözenekli yapıyla gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlayan izotermelerdir. Sporopollenin mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğundan D-R izotermeleri de çizilmiştir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izotermeleri adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermez. D-R izotermeleri adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Singh ve ark.,2003; Kilislioğlu ve Bilgin, 2004). D-R izotermeleri ile ilgili detaylı bilgi teorik kısımda verimiştir. Bu bakımdan çalışılmış olan adsorbanlarda meydana gelen adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için D-R izotermeleri çizilmiştir. D-R izotermeleri $\ln Q'$ ya karşı ϵ^2 değerleri grafiğe geçirilerek elde edilir. Burada ϵ Polanyi potansiyeline karşılık gelir. D-R izotermeleri Şekil 6.5.7, Şekil 6.5.8 ve Şekil 6.5.9'da gösterilmiştir.



Şekil 6.5.7. Metallerin Sporopollenin'e adsorpsiyonu ile ilgili D-R izotermeleri



Şekil 6.5.8. Metallerin Ksan-Sp'e adsorpsiyonu ile ilgili D-R izotermi



Şekil 6.5.9. Metallerin DTC-Sp'e adsorpsiyonu ile ilgili D-R izotermi

Tablo 6.5.3. D-R izotermlerinden elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Adsorban	Metal	Q_m (mmol/g)	k (mol ² /kJ ²)	E kJ/mol	Denklem	R ²
Sporopollenin	Cu	0,0499	-0,0032	12,5	$y = -0,0032x - 9,9055$	0,9918
	Pb	0,197	-0,0053	9,71	$y = -0,0053x - 8,5332$	0,9856
	Cd	0,0790	-0,0057	9,37	$y = -0,0057x - 9,1464$	0,9473
Ksan - Sp	Cu	0,723	-0,0037	11,62	$y = -0,0037x - 7,2322$	0,976
	Pb	0,485	-0,0018	16,67	$y = -0,0018x - 7,6311$	0,9935
	Cd	0,957	-0,0038	11,47	$y = -0,0038x - 6,9517$	0,9835
DTC - Sp	Cu	0,809	-0,0055	9,53	$y = -0,0055x - 7,1196$	0,9795
	Pb	1,668	-0,0064	8,84	$y = -0,0064x - 6,3961$	0,9992
	Cd	0,102	-0,0019	16,22	$y = -0,0019x - 9,1787$	0,949

Tablo 6.5.3'te görüldüğü gibi hesaplanan E (ortalama adsorpsiyon serbest enerjisi) değerleri 8-16 kJ/mol aralığında yer almaktadır. E değerlerinin 8-16 kJ/mol aralığı iyon değişim mekanizmasına; 8 kJ/mol'den daha düşük seviyeleride Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu fiziksel adsorpsiyona karşılık gelmektedir. (Mahramanlıoğlu, 2002). Dolayısıyla, Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp adsorbanları üzerine C(II), Pb(II) ve Cd(II) metal iyonlarının tutulmasında iyon değişim mekanizmasının etkili olduğu anlaşılmaktadır. Ksantat-Sp için bu beklenen bir durumdur. Çünkü ksantatlarla ağır metallerin giderilmesinde bir iyon değişim mekanizması söz konusudur (Bailey ve ark., 1999). Kan-Sp'de Pb(II) için DTC-Sp'de ise Cd(II) için E değerleri 16 kJ/mol'den yüksek çıkmıştır. Bu durum Ksan-Sp ve DTC-Sp'nin şelatlaştırıcı polimer gibi davrandığının da bir göstergesidir.

D-R izotermi kullanılarak adsorpsiyon mekanizması açıklamalarına literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Kilislioğlu ve ark. (2004) Kaolinit üzerine U(VI)'nın adsorpsiyonunu çalışmışlar ve ortalama adsorpsiyon enerjisini (E) 6.51 kJ/mol olarak bulmuşlardır.

Singh ve ark. (2003), aktif alumina üzerine As(III)'ün adsorpsiyonu ile ilgili çalışmalarında E değerini 7.45 kJ/mol olarak bulmuşlar ve adsorpsiyon işlemini (8-16 kJ/mol iyon değişim tipi adsorpsiyonun ortalama enerjiden düşük olduğundan) fiziksel adsorpsiyon olarak nitelemişlerdir

Kilislioğlu ve ark. (2003), uranyumun Amberlit IR-118H reçinesine adsorpsiyonunda E değerini 7.14 kJ/mol olarak bulmuş ve adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyon olarak nitelemişlerdir.

Mufazzal ve ark. (1999), poliüretan köpüğe Hg(II)-SCN kompleksinin adsorpsiyonunu ve termodinamik karakteristiklerini incelemişler ve adsorpsiyonun ortalama enerjisini 12.4 kJ/mol olarak bulmuşlardır. Yazarlar adsorpsiyonun mekanizmasını iyon değişim tipi bir kemisorpsiyon olarak değerlendirmişlerdir.

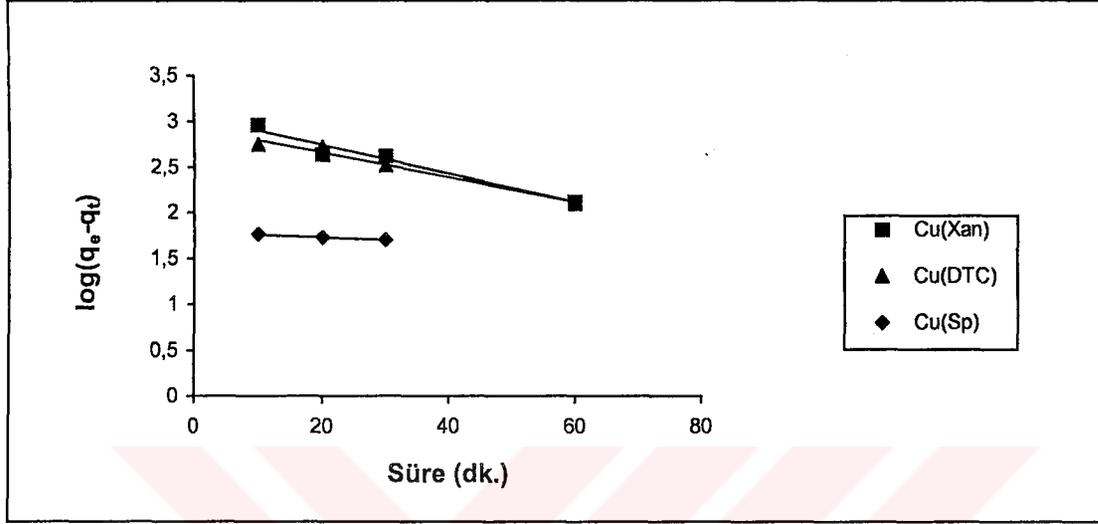
6. 6. Adsorpsiyon Kinetiği

Ağır metallerin Sporopollenin, Ksan-Sp, DTC-Sp üzerine adsorpsiyonlarına ilişkin kinetik özellikleri değerlendirmek üzere elde edilen deneysel veriler yalancı 1. dereceden kinetik modele (Lagergren eşitliği) ve yalancı 2. dereceden kinetik modele uygulanmıştır. Ayrıca parçacık içi difüzyon hız denklemi kullanılarak adsorpsiyona parçacık difüzyonunun etkisi incelenmiştir.

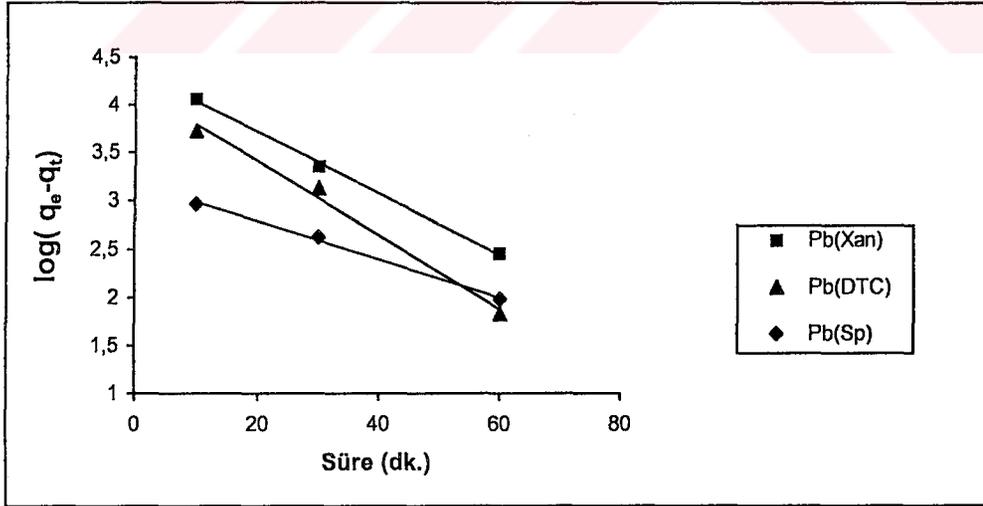
Lagergren 1. Dereceden Adsorpsiyon Kinetiğinin Değerlendirilmesi :

Deneysel sonuçlar kullanılarak Lagergren 1. dereceden hız denklemine göre $\log(q_e - q_t)$ değerleri t (süre)' ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Burada q_e ve q_t değerleri $\mu\text{g}/(\text{g adsorban})$, t (süre) dakika olarak alınmıştır. Her üç adsorban için Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'a ait 1. dereceden kinetik modele göre çizilmiş grafikler Şekil 6.6.1, Şekil

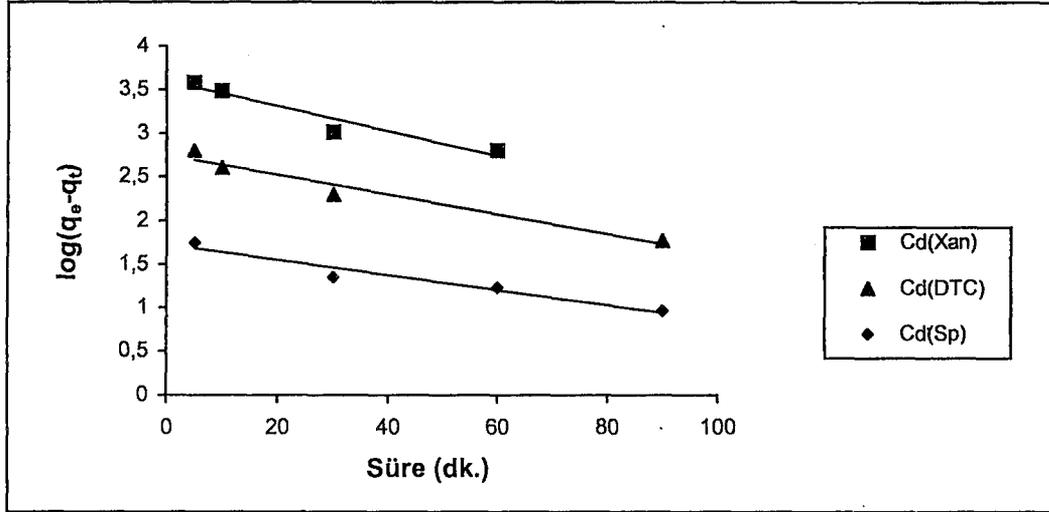
6.6.2. ve Şekil 6.6.3.'te verilmiştir. 1. dereceden adsorpsiyon kinetiğine ilişkin hesaplanan adsorpsiyon hız sabiti (k_{ads}) ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 6.6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.6.1. Cu(II) metal iyonunun Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren grafiği



Şekil 6.6.2. Pb(II) metal iyonunun Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren grafiği



Şekil 6.6.3. Cd(II) metal iyonunun Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna ilişkin Lagergren grafiği

Tablo 6.6.1. 1.dereceden kinetiğe ilişkin hesaplanan değerler

Adsorban	Metal	q_e (deneysel) (mg/g)	q_e (teorik) (mg/g)	k_{ad} (dk^{-1})	Denklem	R^2
Sporopollenin	Cu	0,592	0,0614	0,00668	$y = -0,0029x + 1,788$	0,9788
	Pb	3,563	1,54	0,0456	$y = -0,0198x + 3,1861$	0,9964
	Cd	0,382	0,0529	0,0200	$y = -0,0087x + 1,7238$	0,9444
Ksan - Sp	Cu	4,74	1,16	0,0364	$y = -0,0158x + 3,064$	0,9561
	Pb	42,12	22,67	0,0737	$y = -0,032x + 4,3554$	0,9981
	Cu	15,56	3,97	0,0329	$y = -0,0143x + 3,5984$	0,9247
DTC - Sp	Cu	2,587	0,866	0,0318	$y = -0,0138x + 2,9374$	0,9791
	Pb	18,30	14,86	0,0882	$y = -0,0383x + 4,172$	0,9902
	Cd	3,81	0,566	0,0262	$y = -0,0114x + 2,7531$	0,9548

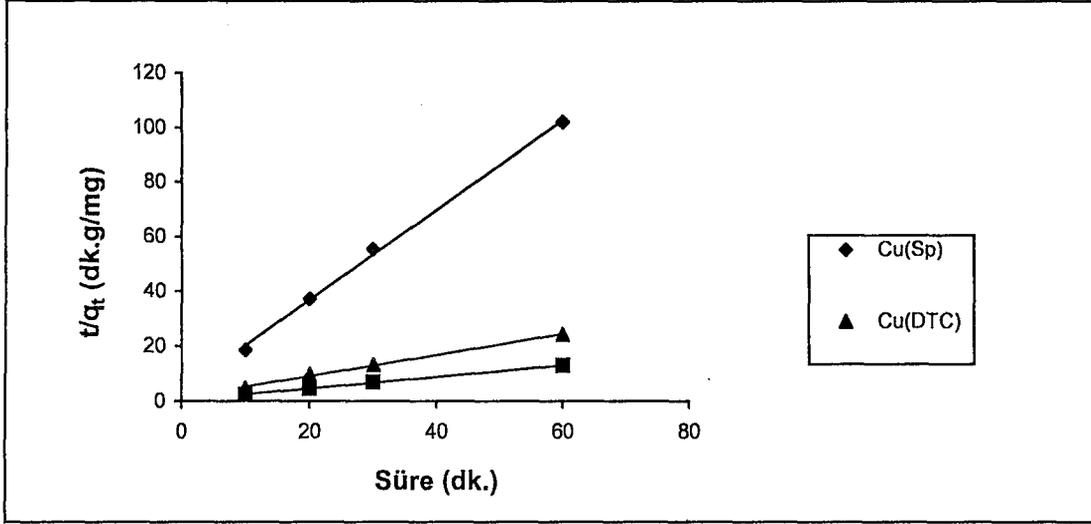
Lagergren eşitliğindeki denge adsorpsiyon kapasitesi q_e 'nin deneysel verilerle uyumlu olması istenir. Çoğu durumlarda olduğu gibi adsorpsiyonun yavaş olduğu hal içinde deneysel q_e değeri kesin tespit edilemez. Bu durumda deneysel q_e değerleri $t=\infty$ 'a uzatılarak veya deneme yanılma yoluyla tespit edilir (Özacar ve ark., 2003). Ayrıca yine çoğu kere Lagergren (yalancı 1.dereceden) hız eşitliği bütün adsorpsiyon süreleri için uyum göstermez ve genellikle adsorpsiyonun başlangıç safhalarına uygulanabilmektedir (Aksu ve ark., 2000 ; Chiou ve ark., 2002; Wu ve ark., 2001 ; Ho ve ark., 1999).

İkinci Dereceden Adsorpsiyon Kinetiği Modelinin Değerlendirilmesi :

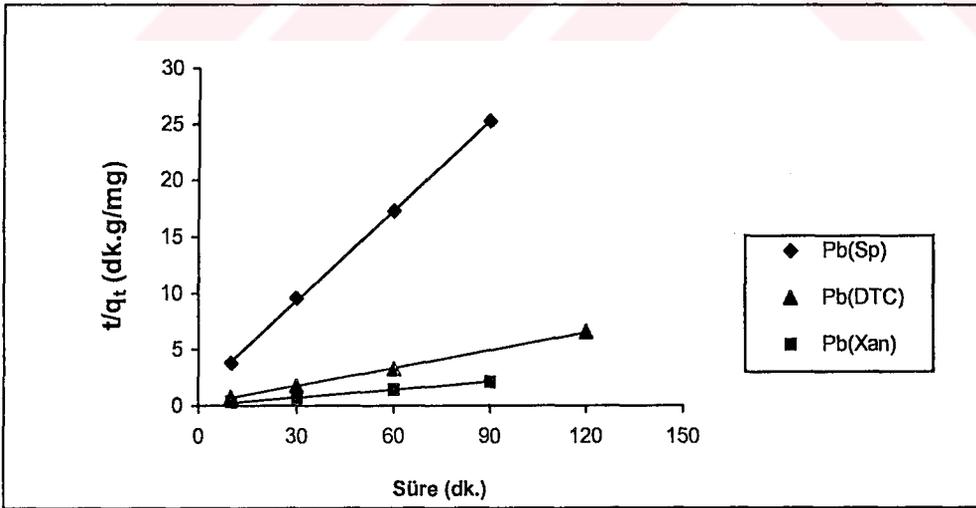
İkinci dereceden kinetiğe ilişkin grafikler t/q değerlerine karşı t (süre) değerleri grafiğe geçirilerek elde edildi. Burada q değerleri mg/g ve süre de dakika olarak alınmıştır. Eğimden q_e kesim noktasından da k_2 değerleri hesaplanır.

Psödo 2. dereceden hız eşitliğinde herhangi bir parametreyi önceden bilmeye gerek yoktur (Özacar ve ark., 2003). Denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve hız sabiti (k_2) eğim ve kesim noktalarından hesaplanabilir. Eğer adsorpsiyon kinetiği 2. dereceden hız denkleminde uygunluk gösteriyorsa bu durumda hız belirleyen basamağın kemisorpsiyon olduğu düşünülebilir (Chiou ve ark., 2002 ; Ho ve ark., 1999).

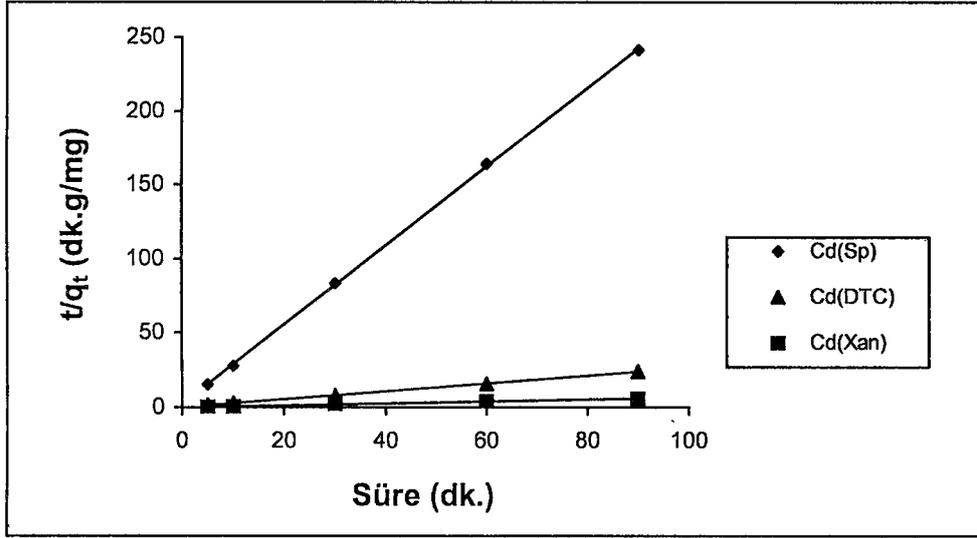
Şekil 6.6.4. -Şekil 6.6.6.'da 2. dereceden kinetik değerlendirmelere ait grafikler ve Tablo 6.6.2'de de 2. dereceden kinetiğe ait değerler verilmiştir.



Şekil 6.6.4. Cu(II) metal iyonunun Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna ilişkin 2. Dereceden kinetik grafiği



Şekil 6.6.5. Pb(II) metal iyonunun Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna ilişkin 2. Dereceden kinetik grafiği



Şekil 6.6.6. Cd(II) metal iyonunun Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine adsorpsiyonuna ilişkin 2. dereceden kinetik grafiği

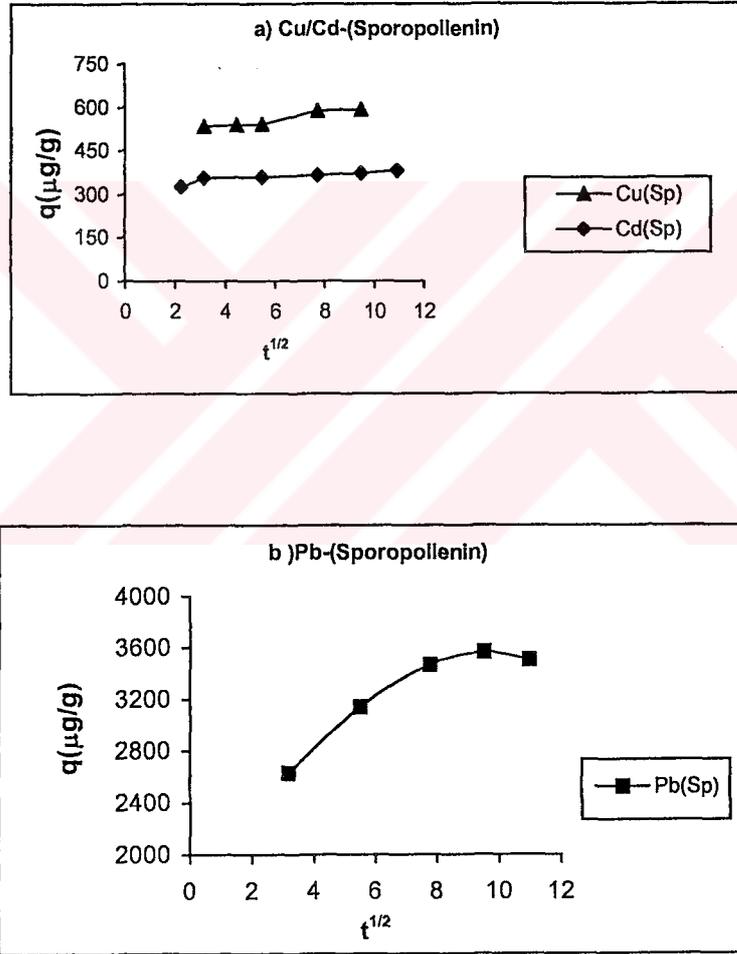
Tablo 6.6.1. 2.dereceden kinetiğe ilişkin hesaplanan değerler

Adsorban	Metal	q _e (deney.) (mg/g)	q _e (teorik) (mg/g)	k ₂ (g/mg.dak)	Denklem	R ²
Sporopollenin	Cu	0,592	0,605	0,735	y = 1,6519x + 3,7147	0,998
	Pb	3,563	3,75	0,054	y = 0,2667x + 1,3112	0,9996
	Cd	0,382	0,374	3,07	y = 2,6711x + 2,3289	0,9998
Ksan - Sp	Cu	4,74	4,80	0,077	y = 0,2082x + 0,5606	0,9996
	Pb	42,12	44,05	0,006	y = 0,0227x + 0,0855	0,9997
	Cd	15,56	15,17	0,024	y = 0,0659x + 0,1796	0,9954
DTC - Sp	Cu	2,59	2,62	0,090	y = 0,3824x + 1,6141	0,9975
	Pb	18,30	18,98	0,014	y = 0,0527x + 0,197	0,9996
	Cd	3,81	3,82	0,209	y = 0,2616x + 0,3284	0,9997

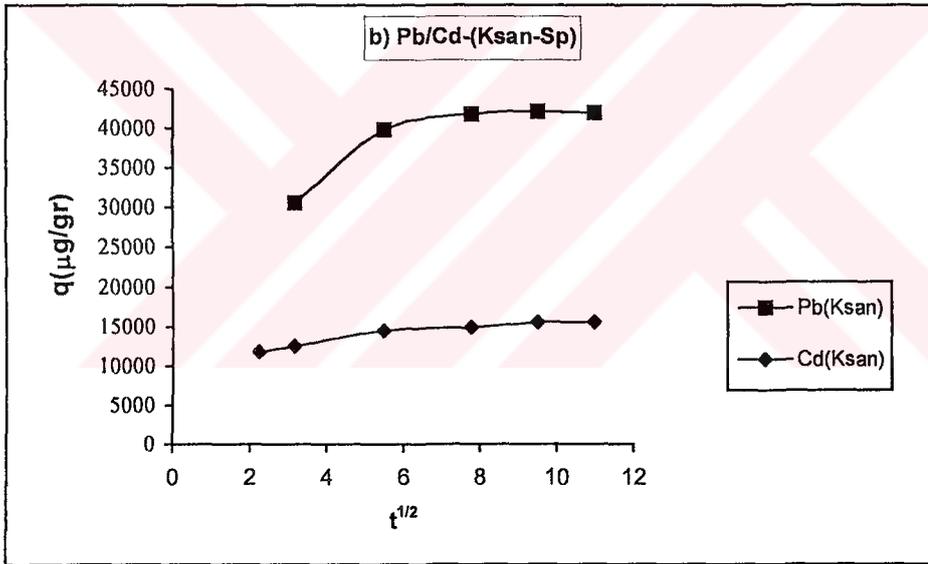
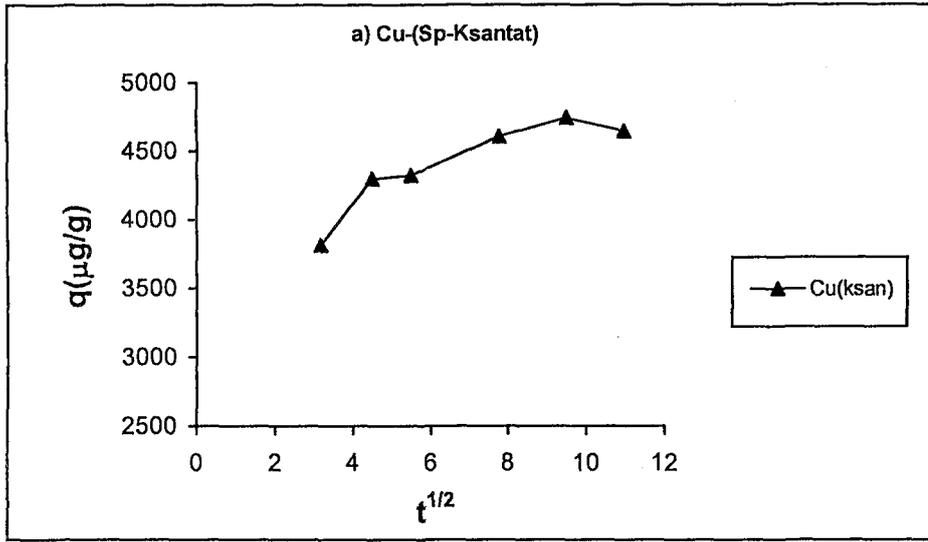
Tablo 6.6.1 ve Tablo 6.6.2'deki deneysel q_e değerleri ile teorik (hesaplanan) q_e değerleri göz önüne alındığında 1. dereceden kinetik değerlendirmedeki deneysel ve teorik (hesaplanan) q_e değerlerinin birbirinden oldukça farklılık gösterdiği görülmektedir. Bu yüzden adsorbanlara olan adsorpsiyon kinetiğinin 1. dereceden olmadığı söylenebilir. Tablo 6.6.2.'de verilen 2. dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayıları ve Tablo 6.6.1.'de verilen 1. dereceden kinetik modele ait korelasyon katsayıları esas alındığında deneysel verilerin 2. dereceden kinetik modele uygunluk gösterdiği görülmektedir. Ayrıca 2. derece kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri deneysel q_e değerleriyle uygunluk göstermiştir. Çalışılmış olan ağır metallerin sporopollenin ve modifiye sporopolleninlere adsorpsiyonlarının 2. dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlarla uyum halinde olduğu söylenebilir (Özacar ve ark. 2003). Her ne kadar adsorpsiyon mekanizması iyon değiştiricili bir işlem olarak tespit edilmiş olsa da ksantat ve ditiyokarbamat grupları dolayısıyla DTC-Sp ve Ksan-Sp reçineleri şelatlaştırıcı polimer özelliklerine de sahiptirler. Sıradan bir iyon değiştiricili reçinede iyon değişim işlemi difüzyon kontrollü ve hızlı bir işlem iken şelatlaştırıcı bir polimerde ya parçacık difüzyon mekanizmasıyla veya ikinci dereceden bir reaksiyonla kontrol edilen daha yavaş bir işlemdir (Kantipuly, 1990). Bu bakımdan 2. Dereceden kinetiğe uygunluk göstermeleri beklenebilir.

Parçacık İçi (İntrapartikül) Difüzyon Kinetiği :

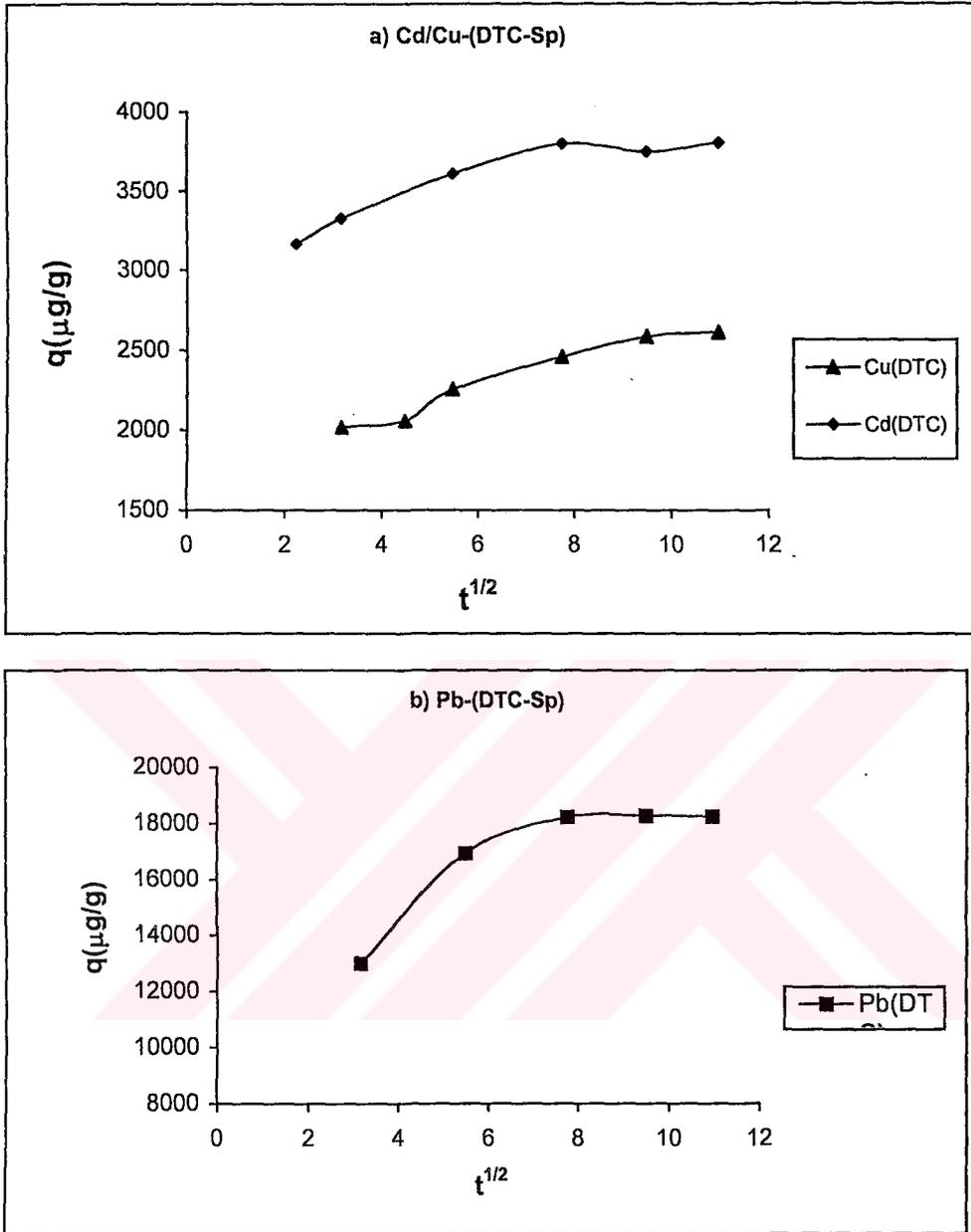
Sporopollenin, Ksan-Sp, DTC-Sp üzerine Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyonuna parçacık içi difüzyonun etkisini araştırmak üzere deneysel veriler kullanılarak q değerlerinin $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiği çizildi. Burada q (adsorplanan metal iyonu miktarı) $\mu\text{g/g}$ ve t (süre) dakika olarak alındı. Söz konusu grafikler Şekil 6.6.7.- Şekil 6.6.9.' da verilmiştir.



Şekil 6.6.7. Metallerin Sporopollenine adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon kinetiği



Şekil 6.6.8. Metallerin Ksan-Sp'ye adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon kinetiği



Şekil 6.6.9. Metallerin DTC-Sp'e adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyon kinetiği

Bütün grafiklerde Cu(II) ve Cd(II) için (Pb(II) hariç) parçacık içi difüzyon kinetiği ile ilgili benzer davranışlar gözlenmiştir. Bu grafiklerde başlangıçta gözlenen bir eğriyi takiben doğrusal bir bölge ve daha sonra değişmeyen bir bölge (plato) gözlenmektedir. Başlangıçtaki eğri yığın difüzyona daha sonra gözlenen doğrusal bölge parçacık içi difüzyona plato bölgesinde dengeye karşılık gelmektedir. (Jain ve Sharma, 2002). Pb(II)' ye ait grafiklerde başlangıçtaki bu eğri bölge gözlemlenmemiştir. Bu durum Pb(II)'nin en düşük hidrate yarıçapa sahip olmasına bağlı olarak bulk difüzyonun gözlenememesi ile açıklanabilir. Cd(II), Cu(II) ve Pb(II)'nin hidratlaşmış yarıçapları sırasıyla 11.4, 10.3 ve 9.5 şeklindedir.

Sporopollenin , Ksan-Sp ve DTC-Sp adsorbanlarında hedef ağır metallerin tutulmasında parçacık içi difüzyonun etkisinin olduğu ancak elde edilen eğriler başlangıç noktasından geçmediğinden parçacık içi difüzyonun hız belirleyen basamak olmadığı anlaşılmıştır (Jain ve Sharma, 2002).

Ayrıca buradan metallerin tutulmasında adsorpsiyonda etkili konumların (iyon değiştirici veya şelatlaştırıcı etkiye sahip konumlar) yanı sıra çözelti ortamından adsorbanın gözeneklerine metal iyonlarının taşındığı ve bu surette adsorpsiyonun desteklendiği sonucunu çıkarmak mümkündür.

Ksan-Sp'de Cd(II) için DTC-Sp'de Pb(II) iyonları için parçacık içi difüzyon etkisinin daha etkin olduğu gözlenmiştir. Bu durum reçinenin hazırlanma şartlarının farklılığına bağlı olarak gözenek boyutunun Cd(II) ile daha kuvvetli etkileşime imkan tanıyacak bir hal almasıyla izah edilebilir.

Tablo 6.6.3'te deneysel sonuçların grafiksel değerlendirilmesi sonucu parçacık içi difüzyon işlemine ilişkin sabitler verilmiştir. Parçacık içi difüzyon ile ilgili doğru denklemleri yukarıda verilen grafiklerin doğrusal bölgelerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilmiştir.

Tablo 6.6.3. Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp için parçacık içi difüzyon sabitler

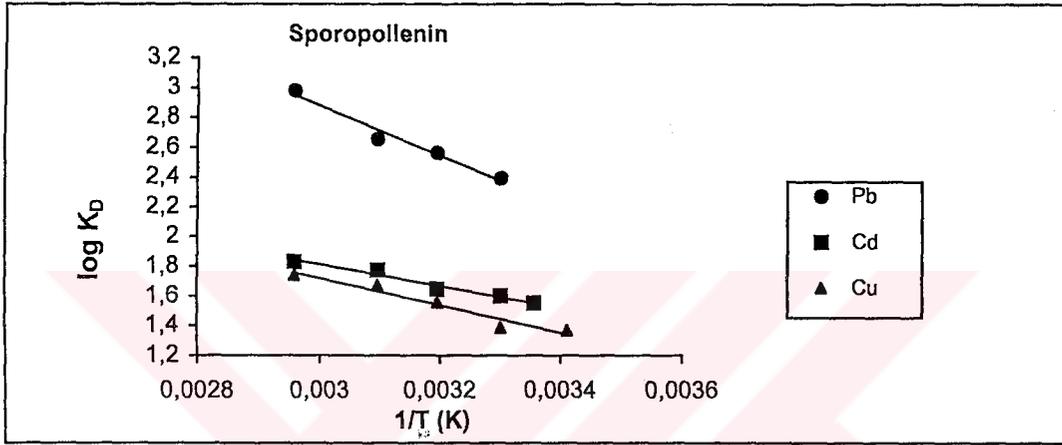
Adsorban	Metal	k_{fd} ($\mu\text{g/g.dak}$)	Denklem	R^2
Sporopollenin	Cu	3,12	$y = 3,118x + 525$	0,9923
	Pb	181,64	$y = 181,64x + 2088$	0,9864
	Cd	5,26	$y = 5,264x + 324$	0,9919
Ksan - Sp	Cu	105,60	$y = 105,59x + 3759$	0,982
	Pb	581,15	$y = 581,15x + 36868$	0,8834
	Cd	856,77	$y = 856,77x + 9815$	0,999
DTC - Sp	Cu	83,20	$y = 83,20x +$	0,9961
	Pb	1141,20	$y = 1141,2x + 9827,2$	0,9249
	Cd	103,40	$y = 103,4x + 3019$	0,9888

6.7. Adsorpsiyonun Termodinamik Özellikleri

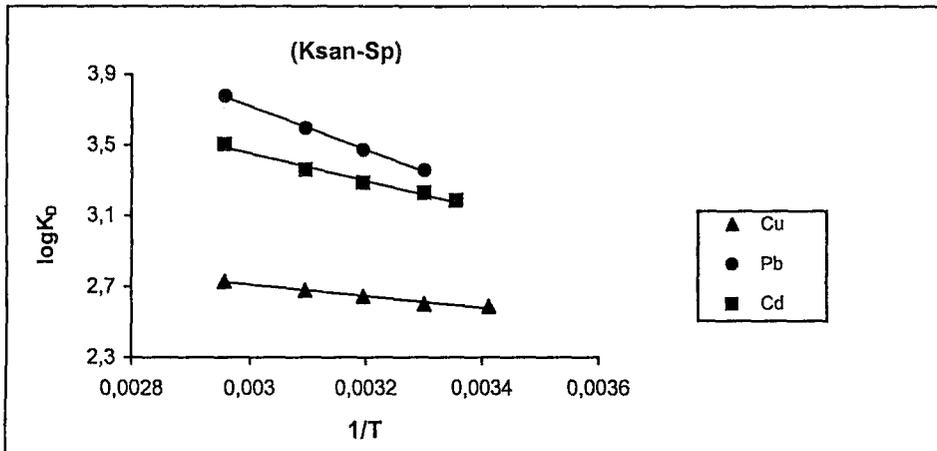
Sporopollenin, Ksan-Sp ve DTC-Sp üzerine Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)' nin adsorpsiyonlarının termodinamik özelliklerini tespit etmek için farklı sıcaklıklarda (20-65 °C) deneyler yapılmış ve buradan elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. Teorik kısımda verilen eşitlikler yardımı ile adsorpsiyona ait ΔH^0 , ΔS^0 ve ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Bu amaca yönelik olarak deneysel veriler kullanılarak farklı sıcaklıklar için hesaplanan dağılma katsayısı ($K_D - \text{cm}^3/\text{g}$) değerleri $1/T$ (K^{-1})'ye karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen doğrunun eğiminden ΔH^0 , kesim noktasından ΔS^0 değerleri elde edilmiştir. Daha sonra $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ eşitliği kullanılarak ta her bir sıcaklıktaki ΔG^0 değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.7.1., Şekil 6.7.2. ve Şekil 6.7.3.'te çalışılmış olan adsorbanlar ve çalışılan ağır metallere ait dağılma katsayısı-

sıcaklık ilişkileri gösterilmiştir. Ayrıca hesaplanan ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0 değerleri de Tablo 6.7.1, Tablo 6.7.2 ve Tablo 6.7.3'te verilmiştir.

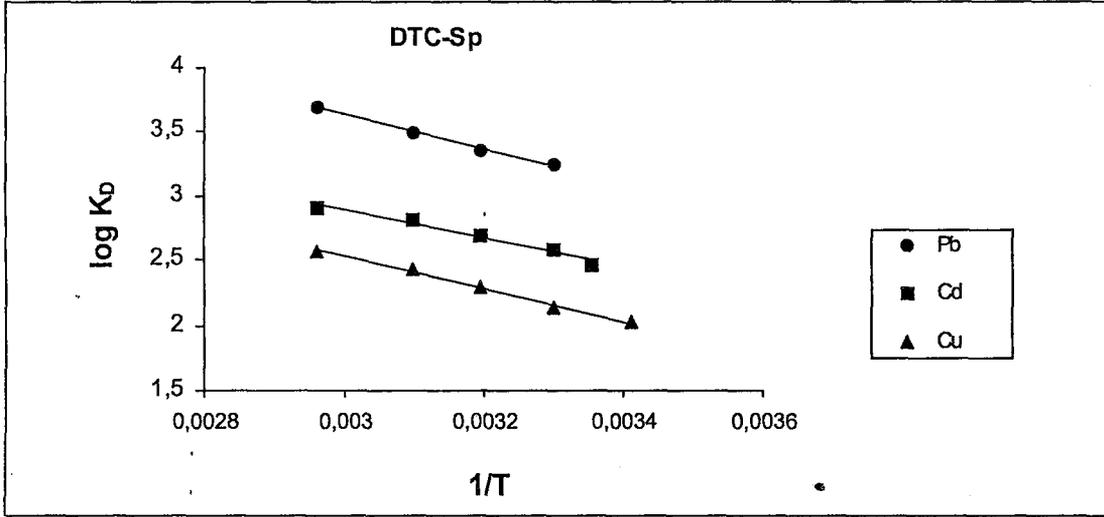
Elde edilen grafiklerden de anlaşılacağı gibi bütün adsorbanlarda Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) için dağılım katsayısı değerleri sıcaklıkla artmıştır. Bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunun göstergesidir.



Şekil 6.7.1. Sporopollenin için Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri



Şekil 6.7.2. Ksan-Sp için Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri



Şekil 6.7.3. DTC-Sp için Cu(II), Pb(II) ve Cd(II)'ye ait $\log K_D - 1/T$ grafikleri

Tablo 6.7.1, Tablo 6.7.2 ve Tablo 6.7.3'te verilen bütün durumlarda ΔH^0 ve ΔS^0 değerleri pozitif ; ΔG^0 değerleri negatif çıkmıştır. ΔG^0 değerlerinin artan sıcaklıkla birlikte negatif değerlerinin artmış olması, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon reaksiyonunun daha kolay gerçekleştiğini ve reaksiyonun kendiliğinden olma eğiliminin arttığını göstermektedir.

Tablo 6.7.1. Ağır metal iyonlarının sporopollenine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Adsorban	Metal	C ₀ (mg/L)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/K.mol)	T (K)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	Denklem	R ²
Sporopollenin	Cu	60	17,55	85,58	293	-7,54	y= -916,7x + 4,4697	0,9433
					303	-8,38		
					313	-9,23		
					323	-10,09		
					338	-11,37		
	Pb	20	31,97	150,98	303	-13,78	y= -1669,7x + 7,885	0,9716
					313	-15,29		
					323	-16,80		
					338	-19,06		
	Cd	20	13,99	76,64	298	-8,85	y= -730,45x + 4,0026	0,9688
					303	-9,24		
					313	-10,00		
					323	-10,77		
					338	-11,92		

Tablo 6.7.2. Ağır metal iyonlarının Ksan-Sp'e adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Adsorban	Metal	C ₀ (mg/L)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/K.mol)	T (K)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	Denklem	R ²
Ksan-Sp	Cu	70	6,27	70,69	298	-14,80	y= -327,41x + 3,692	0,9815
					303	-15,15		
					313	-15,86		
					323	-16,56		
					338	-17,62		
	Pb	50	23,76	142,45	303	-19,41	y= -1240,7x + 7,44	0,9978
					313	-20,83		
					323	-22,26		
					338	-24,39		
	Cd	20	14,93	110,88	298	-18,11	y= -779,85x + 5,791	0,9808
					303	-18,66		
					313	-19,62		
					323	-20,88		
					338	-22,55		

Tablo 6.7.3. Ağır metal iyonlarının DTC-Sp'e adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Adsorban	Metal	C ₀ (mg/L)	ΔH ⁰ (kJ/mol)	ΔS ⁰ (J/K.mol)	T (K)	ΔG ⁰ (kJ/mol)	Denklem	R ²
DTC-Sp	Cu	75	23,61	119,15	298	-11,30	y= -1233,1x + 6,223	0,9922
					303	-12,49		
					313	-13,68		
					323	-14,87		
					338	-16,66		
	Pb	10	25,67	146,49	303	-18,72	y= -1340,4x + 7,65	0,9962
					31	-20,19		
					323	-21,65		
					338	-23,85		
	Cd	10	21,24	119,07	298	-14,25	y= -1109,1x + 6,219	0,9795
					303	-14,84		
					313	-16,03		
					323	-17,22		
					338	-19,00		

Tablo 6.7.1, Tablo 6.7.2 ve Tablo 6.7.3'te verilen ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması adsorpsiyonla entropinin arttığını gösterir. Bu durum şu şekilde izah edilebilir : Metal iyonları sulu ortamlarda hidratlaşmış haldedirler. Metal iyonları adsorbanın yüzeyine adsorplandığında metal iyonlarına daha önce bağlı durumda olan su molekülleri serbest bırakılır ve çözelti içerisine dağılır. Dolayısıyla bu durum entropide artışa neden olur (Kilislioğlu ve ark.,2003). Ayrıca adsorban yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonu öncesi adsorplanmış bulunan su molekülleri, metal iyonunun adsorpsiyonunu takiben daha büyük bir geçiş enerjisine sahip şekilde çözeltiliye karışır. Bu durumda yine entropi artışına sebep olur (Jain ve ark., 2002) Daha önce D-R izotermelerinden yola çıkarak yaptığımız değerlendirmede hesaplanan E değerleri göz önüne alındığında adsorbanların birer iyon değiştirici reçine gibi davrandığı belirtilmişti. ΔS^0 değerlerinin pozitif çıkması aynı zamanda bu iyon

değiştiricili özelliği ilede izah edilebilir. Buna göre metal-su kompleksindeki metalle yer değiştiren iyonların mobilitelerinin nispeten yüksek olması düzensizliği artırmakta dolayısıyla entropiyi artırmaktadır (Navarrete ve ark., 2003).

Tablo 6.7.1, Tablo 6.7.2 ve Tablo 6.7.3'te verilen ΔH^0 değerlerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Her ne kadar kemisorpsiyon ısısı 20.9-418,4 kJmol⁻¹ (5,0-100 kcalmol⁻¹) arası olarak tanımlanıyorsa da genellikle 80-120 kJmol⁻¹ arasında değişir (Sağ ve ark.,2000). ΔH^0 değerlerine baktığımızdan Sporopollenin ve Ksan-Sp için Pb(II)' nin adsorpsiyon ısısı değerleri ve DTC-Sp' için ise Cu(II) Pb(II) ve Cd(II)'nin adsorpsiyon ısısı değerleri kemisorpsiyon ısı değerleri arasında kabul edilebilir. Diğer reaksiyon ısılarının fiziksel adsorpsiyon ısısı seviyesinde olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak Bölüm 6.6.5.'te D-R izotermi ile ilgili bölümde elde edilen sonuçlar ve ΔH^0 adsorpsiyon ısı değerleri göz önüne alındığında adsorpsiyon mekanizmasının iyon değiştiricili bir mekanizma olduğu ancak fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin de adsorpsiyonda etkili olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Sporopollenin iyon değiştirici özelliklere sahip bir adsorbandır ve ağır metallerin giderilmesinde kullanılabilir.
2. Sporopolleninin biyopolimerik yapısı modifikasyonlara uygundur.
3. Sporopollenin kolay elde edilebilir olması ve kimyasal modifikasyonlara uygun yapısı dolayısıyla, ağır metallerin giderilmesinde hissedilen ucuz maliyetli adsorban ihtiyacına karşılık verebilecek alternatif bir adsorbandır.
4. Sporopolleninin yapısında bulunan bol miktardaki –OH gurupları ksantasyon işlemine tabi tutularak Ksantat bağlı Sporopollenin (Ksan-Sp) adsorbanı elde edilmiştir. Yapılan bu modifikasyonla elde edilen adsorbanın (Ksan-Sp), sporopollenine göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ksan-Sp'nin, Sporopollenine göre Cu(II)' de 13 kat, Pb(II)'de 4 kat, Cd(II)'de ise 18 kat daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu gözlenmiştir.
5. Sporopollenin önce Diaminoetil-Sporopollenin (DAE-Sp) daha sonrada amin gurupları üzerinden ditiyokarbamatlarına çevrilerek ditiyokarbamat bağlı sporopollenin (DTC-Sp) elde edilmiştir. Bu yapılan modifikasyonlada sporopollenine göre oldukça yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. DTC-Sp'nin adsorpsiyon kapasitesinin, sporopollenine göre Cu(II)' de 13 kat, Pb(II)'de 7 kat, Cd(II)'de ise 3 kat daha yüksek olduğu gözlenmiştir.
6. Sporopollenin heterojen adsorpsiyon konumlarına sahip iyon değiştiricili bir adsorbandır. DTC-Sp ve Ksan-Sp'nin ise homojen adsorpsiyon konumlarına sahip adsorbanlar olduğu söylenebilir.

7. Çalışılan ağır metallerin sporopollenin, DTC-Sp ve Ksan-Sp'e adsorpsiyonları endotermik, kendiliğinden olan ve sporopolleninin polimerik yapısı dolayısı ile ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine sahiptir.
8. Sporopollenin, DTC-Sp ve Ksan-Sp'e çalışılmış olan ağır metallerin adsorpsiyonunda parçacık içi difüzyonun etkisinin olduğu ancak hız belirleyen basamak olmadığı görülmüştür.
9. Sporopollenin, DTC-Sp ve Ksan-Sp'e çalışılmış olan ağır metallerin adsorpsiyonunda üzerlerindeki fonksiyonel grupların şelatlaştırıcı etkisinin adsorpsiyona katkıda bulunduğu ancak adsorpsiyonun tamamıyla kemisorpsiyon olarak nitelenemeyeceği sonucuna ulaşılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının iyon değiştirici mekanizma olduğu sonucuna varılmıştır.
10. DTC-Sp ve Ksan-Sp'nin Cu(II), Pb(II),Cd(II) ağır metallerinin sulu ortamlardan giderilmesinde alternatif adsorbanlar olarak kullanılabilceği anlaşılmıştır.
11. Sporopollenin, DTC-Sp ve Ksan-Sp ile ağır metallerin giderilmesi çalışmalarının kolon şartlarında da yapılabileceği düşünülmektedir. Geri kazanma şartlarının araştırılmasını takiben zenginleştirme/türleme çalışmalarında kullanılabilceği öngörülmektedir. Ayrıca geliştirilen reçinelerin metalik formlarının ligand değiştirici gibi davranacağı bu sayede anyonik haldeki ağır metallerin (CrO_4^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CN^- gibi) giderilmesinde de uygulanabileceği söylenebilir.

8. KAYNAKLAR

- Adamson, R., Gregson, S., Shaw, G., 1983. New Application of Sporopollenin as a Solid Phase Support for Peptide Synthesis and the Use of Sonic Agitation Int. J. Peptide and Protein Research, 22, 560.
- Ahlers, F., Bubert, H., Stevernagel, S., Wiermann, K., 2000. The Nature of Oxygen in Sporopollenin from the Polen of *Typha Angustifolia*, Zeitschrift für Naturforschung, 55C, 129.
- Aksu, Z., Tezer, S., 2000. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a Batch System: Effect of Temperature, Process Biochem, 36, 431.
- Anjaneyulu, Y., Sambasiva Rao, R.V., 2001. Application of APDC Coupled Polyurethane Foam Sorbent for the Removal and Recovery of Toxic Heavy Metals, Hg, Cd and Pb from Industrial Effluents, Canadian J. of Chem. Eng., 79, 71.
- Atkins, P.W., 1998. Physical Chemistry, Sixth Edition, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo.
- Ayar, A., Yıldız, S., Pehlivan, E., 1995. Ligand-Exchange Chromatography of some Amino Acids on Co (II) – Loaded CMDAE-Sporopollenin Resin, Sep. Sci. and Technol., 30(15), 3081.
- Ayar, 1997. Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenine Ligand Adsorpsiyonunun İncelenmesi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Ayar, A., Yıldız, S., 2002. Sorption of Purin and Primidine Bases onto Chelating Resin, Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects, 201 (1-3), 291.
- Ayar, A., Gürten, A.A., 2003. Determination of Rate Control Step of Purin and Primidine Bases Adsorption on Cobalt(II)-CDAE-sporopollenin, Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects, 229(1-3), 149.

- Ayar, A., Pekacar A.İ., Mercimek B., 2003. Determinatin of Binding Constants of Labile Ligands in Metal-Ligand Complexes Containing Carboxylic Groups Bound Polymer by Using Breakthrough Technique, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 212(1), 51.
- Bailey, E.S., Olin,T.J., Bricka,R.M., Adrian,D.D., 1999. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, *Wat. Res.* 33(11) 2469.
- Baytop, T.,1984. Türkiyede Bitkilerle Tedavi, İstanbul Üniversitesi Eczacılık Fakültesi yayınları No.40, İstanbul.
- Berkem, A.R. ve Baykut,S., 1986 Fizikokimya, İ.Ü. Yayınları.
- Bohne, G., Richter, E., Woehlecke, E.R., 2003. Exchange of Submicrometer Particles, Polymers and Low-Molecular-Weight Solutes with Tripartite Sporopollenin Microcapsules Prepared from Pine Polen, *Annals of Botany*, 92, 289.
- Bose, P., Bose, M.A., Kumar, S., 2002. Critical Evaluation of Treatment Strategies Involving Adsorption and Chelation for Wastewater Containing Copper, Zinc and Cyanide, *Advances in Environmental Research*, 7, 179.
- Bricka R.M., and Hill D.O.,1989. Metal immobilization by solidification of hydroxide and Xanthate Sludges.In *Environmental Aspects of Stabilization and Solidification of Haardous and Radioactive Wastes, ASTM STP 1033*, eds. P.L. Cote and T.M. Gilliam, pp.257-272.American Society for Testing and Materials, philadelphia.
- Chang, Y.K., Chang, J.E., Lin, T.T., Hsu, Y.M., 2002. Integrated Copper-Containing Wastewater Treatment Using Xanthate Process, *Journal of Hazardous Materials B*, 94, 89.
- Chaudhari, S. and Tare V., 1996. Analysis and Evaluation of Heavy Metal Uptake and Release by Insoluble Starch Xanthate in Aqueous Environment, *Water Science and Technology*, 34 (10), 161.
- Chaudhari, S. and Tare V., 1999. Hevy Metal – Soluble Starch Xanthate Interactions in Aqueous Environments, *J. appl. Polym. Sci.*, 71 (8), 1325.

- Chiou, M. S., Li, H.Y., 2002. Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Reactive Dye on Cross Linked Chitosan Beads, *J. Hazard. Mater.* 93(2), 233.
- Çengelöglu, Y., Mecimek, B., Kara, H., Ersöz, M., 1998. Sorption of Target Anions by Ligand Exchange, *J. Appl. Polym. Sci.* 69, 771.
- Denizli, A., Kesenci, K., Arıca, Y., Pişkin, E., 2000. Dithiocarbamate Incorporated Monosize Polystyrene Microspheres for Selective Removal of Mercury Ions, *React. & Funct. Polym.*, 44, 235
- Donaldson, E.M., 1976. Solvent Extraction of Metal Xanthates, *Talanta*, 23 (6), 417.
- Ehwald, R., Bohne, G., Richter, E., Woehlecke, H., Lerche, D., Permeability of Sporopollenin Capsules Prepared from Birch and Pine Pollen, *Proceedings of the X. International BRG Workshop on Bioencapsulation "Cell Physiology and Interactions of Biomaterials and Matrices"*, pp 123-126, 26-28 April 2002, Prague, Czech Republic.
- Elçi, L., Arslan, Z., Tyson, J.F., 2000. Flow Injection Solid Phase Extraction with Chromosorb 102: Determination of Lead in Soil and Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 1109.
- Ersöz, M., Pehlivan, E., Yıldız, S., 1989. Ligand-Exchange Chromatography of Nucleosides, Nucleic Acid Bases and Amines on Copper (II) Glyoximated-Lycopodium Clavatum with Refractive Index Detection, *Anal. Lett.*, 22(7), 1829.
- Ersöz, M., Yıldız, S., Pehlivan, E., 1993. Separation of Nucleosides and Nucleic-Acid Bases by Ligand-Exchange Chromatography Using Cu^{2+} and Ni^{2+} - Loaded Glyoximated Diaminosporopollenin Derivatives, *J. of Chromatographic Science*, 31,61.
- Ersöz, M. Pehlivan, E., Duncan, H.J., Yıldız, S. Pehlivan, M., 1995. Ion-Exchange Equilibria of Heavy Metals in Aqueous Solution on New Chelating Resins of Sporopollenin, *Reactive Polym.* 24, 195.
- Ersöz, M., Vural, U.S., Yıldız, S., 1995. Sorption of Aromatic Amines on a New Ligand Exchanger of Sporopollenin Bound Co^{2+} Ion, *Sep. Sci. and Technol.*, 30 (18), 3555.

- Ersöz, M., Yiğitoğlu, M., Ayar, A., 1997. The Study of Kinetic Models for Ligand Exchange of Anions as Ligands Using Ligand-Exchange Resin; *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 1225.
- Espinola, J.G.P., Freitas, J.M.P., Oliveira, S.F. and Airoidi C., 1994. Immobilized Dithiocarbamate Groups on Silica: Chemisorption of Some Cations from Ethanalic Solution, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 87(1), 33.
- Flynn C.M. Jr., Carnahan T.g. and Lindstrom R.E., 1980. Adsorption of Heavy Metal Ions by Xanthated Sawdust. Report of Investigations # 8427. United States Bureau of Mines.
- Garg, B.S., Sharma, R.K., Bhojack, N., 1999. Chelating Resins and their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions, *J. Microchem.* 61, 94.
- Göde, F., 2002 Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,1, Konya.
- Gündüz,T.,1994. Çevre Sorunları,Bilge Yayıncılık.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo Second-Order Model for Sorption Processes, *Process Biochem.*, 34, 451.
- Hulanicki, A., 1967. Complexation reaction of dithiocarbamates, *Talanta*, 14(12), 1371.
- Ima, S., Muroi., M., Hamaguchi, A., 1980. Preparation of Dithiocarbamatecellulose Dervetives and Their Adsorption properties for Trace Elements, *Anal. Chim. Acta.*, 113, 139.
- Jain C.K., Sharma,K., 2002. Adsorption of Cadmium on Bed Sediments of River Hindon : Adsorption Models and Kinetics, *Water Air and Soil Pollution*, 137, 1.
- Jawed, M. And Tare, V., 1991. Application of Starch Xanthates for Cadmium removal : A Comperative-Evaluation, *J. Appl. Polymer Sci.*, 42, 317.
- Kantipuly, C.J., Westland, A.D., 1988. *Talanta*, 35, 1.

- Kantipuly, G., Katragadda, S., Chow, A., Gesser, H.D., 1990. Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals, *Talanta*, 37(S), 491.
- Kesenci, K., Denizli, A., Pişkin, E., 1997. Kadmiyum (II) İyonlarının Ditiyokarbamat Takılı Eşboyutlu Polistiren Mikrokürelere Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu, *Tr. J. of engineering and Environmental Sci.*, 21, 343.
- Kilislioğlu, A., Bilgin, B., 2003. Thermodynamic and Kinetic Investigation of Uranium Adsorption on Amberlite IR-118H Resin, *Applied Radiation and Isotopes* 50,155.
- Kilislioğlu, A., Bilgin, B., 2004. Adsorption Behaviour of U(VI) on Kaolinite, <http://hermes.umcs.lublin.pl/~awmarcz/awm/ads/DR&DA.htm>
- Kim, Y.H., Park, J.Y., Yoo, Y.J., Kwak, J.W., 1999. Removal of Lead Using Xanthated Marine Brown Alga, *Undaria Pinnatifida*, *Process Chemistry*, 34, 647.
- Kroken, S.B., Ctraham, L.E., Cook, M.E., 1996. Occurrence and Evolutionary Significance of Resistant Cell Walls in Charophytes and Bryophytes, *American J. Botany*, 83, 1241.
- Kumar, A., Rao, N.N., Kaul, S.N., 2000 Alkali Treated Straw and Insoluble Straw Xanthate as Low-Cost Adsorbents for Heavy Metal Removal- Preparation, Characterization and Application, *Bioresource Technology*, 71, 133.
- Kumar, A., Rao, N.N., Kaul, S.N., 2000 Alkali Treated Straw and Insoluble Straw Xanthate as Low-Cost Adsorbents for Heavy Metal Removal- Preparation, Characterization and Application, *Bioresource Technology*, 71, 133.
- Kumar, A., Rao, N.N., Kaul, S.N., 2000. Alkali-Treated Straw Xanthate as Low Cost Adsorbents for Heavy Metal Removal-Preparation, Characterization and Application, *Bioresource Technology*, 71, 133.
- Lagergren S., Svenska B.K., 1898. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Geloester Stoffe, *Vaternskapsakad Handlingar* 24(4), 1-39.

- Leu, M.H., Chang, J.E., Ko, M.s., 1994. Removal of Heavy Metals from a Chelated Solution with Electrolyte Foam Separation, *Sep. Sci. and Technol.*, 29(17), 2245.
- Lezzi, A. and Cobianco, S., 1994. Chelating Resins Supporting Dithiocarbamate and Methylthiourea Groups in Adsorption of Heavy Metal Ions, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 54, 889.
- Li, W., Shen, Z., Zhang, Y., 1998. Synthesis of Functional Resins from Poly(chloromethylthiirane) and their Sorption Properties for Noble Metal, *J. Macromolecular Sci.-Pure and Appl. Chem.*, 35(6), 995.
- Mackenzie, C.T., Shaw G., 1980. Sporopollenin, *Int. J. Peptide and Protein Research*, 15, 298.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, I., Biçer, İ.O., 2002. Adsorption of Fluoride from Aqueous Solutions by Acid Treated Spent Bleaching Earth, *J. Fluorine Chem.*, 115,41.
- Marani, D., Mezzana, M., Passino, D., Tiravanti, G., 1980. Starch Xantate and Polycations in Heavy Metal Removal from Waste Waters, *Environ. Technol. Lett.*, 1(3), 141.
- Martin, J.T. and Juniper, B.E., 1970 *The Cuticles of Plants*, R. And R. Clark Ltd., Printed in Great Britain, Edinburgh.
- Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, J.F., Tyagi, R.D., 2003. Cocoa Shells for Heavy Metal Removal from Acidic Solutions, *Bioresource Technology*, Article in Press.
- Monser, L., Adhoum, N., (2002). Modified Activated Carbon for the Removal of Copper, Zinc, Chromium and Cyanide from Wastewater, *Separation and Purification Technology*, 26, 137.
- Mortimer, R.G., 2004. *Fizikokimya cilt II.*, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Navarrete-Guijosa, A., Navarrete-Casas, Valenzuela-Calahorro, C., Lopez-Gonzalez, J.D. and Garcia-Rodriguez, A., 2003. Lithium Adsorption by Acid and Sodium Amberlite, *J. Colloid and Interface Sci.*, 264,60.

- Özacar, M., Şengil, İ.A., 2003. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions, *J. Hazardous Materials*, B98, 211.
- Pearson, R.G., 1963. *Am. Chem. Soc.*, 85, 3533.
- Pehlivan, E. and Yıldız, S., 1988. Modified Sporopollenin as a Novel Anion, Cation and Ligand Exchange Medium, *Anal. Lett.*, 21 (2), 297.
- Pehlivan, E., Yıldız, S., 1988. Modified Sporopollenin as a Novel Anion Cation and Ligand Exchange Medium, *Anal. Lett.*, 21(2), 297.
- Pehlivan, E., 1991. *Lycopodium Clavatum*'dan Elde Edilen Ligand Değiştirici Reçinelerin Hazırlanması ve Sıvı Kolon Kromatografisinde Kullanılarak Nükleosid, Nükleik Asit Bazları, Aminlerin Ayrılması ve Kinetiğinin İncelenmesi' Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Yıldız, S., Duncan, H., 1994. Sorption of Heavy Metal Ions on New Metal-Ligand Complexes Chemically Derived from *Lycopodium Clavatum*, *Sep. Sci. and Technol.*, 29 (13), 1757.
- Pehlivan, E., Ersöz, M., Pehlivan, M., Yıldız, S., Duncan, H., 1995. The Effect of pH and Temperature on the Sorption of Zinc(II), Cadmium(II) and Aluminum(III) onto New Metal-Ligand Complexes of Sporopollenin, *J. of colloid Interface Sci.*, 170, 320.
- Pereira, M.G., and Arruda, M.A.Z., 2003. Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques, *Microchim. Acta*, 141, 115.
- Piffanelli, P., Ross, J.H.E., Murphey, D.J., 1998. Biogenesis and Function of Lipidic Structures of Pollen Grains, *Sex Plant Report*, 11, 65.
- Prestidge, C. A., Thiel, A.G., Ralston, J., Smart, R.C., 1994. The Interaction of Ethylxanthate with Copper (II) – Activated Zinc Sulphide : Kinetic Effects, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 85 (I), 51.

- Pyrzynska, K., Trojanowicz, M., 1999. Functionalized Cellulose Sorbents for Preconcentration of Trace Metals in Environmental Analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 29, 313.
- Reed, B.E., Matsumoto, M.R., 1993. Modelling Cadmium Adsorption by Activated Carbon Using the Langmuir and Freundlich Isotherm Expressions, *Separation Science and Technol.* 28(13&14), 179.
- Roy, P.K., Rawat, A.S., Rai, P.K., 2003. Synthesis and Characterisation of Polidithiocarbamate Resin Supported on Macroporous Styrene-Divinylbenzene Copolymer for the Removal of Trace and Heavy Metal Ions, *Talanta*, 59, 239.
- Ruixia, L., Hongxiao, T., Baowen, Z., 1999. Heavy Metal Ion Adsorption Properties of a New Ion Exchange Chelating Fiber Containing Aminophosphonic-Dithiocarbamate, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 70 (1-2), 81.
- Sağ, Y., Kutsal, T., 2000. Determination of the Biosorption heats of Heavy Metal Ions on *Zoogloea Ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochemical Engineering Journal*, 6, 145,
- Sağlam, A., Bektaş, S., Patır, S., Genç, Ö., Denizli, A., 2001. Novel Metal Complexing Ligand: Thiazolidine Carrying Poly(hydroxyethylmethacrylate) Microbeads for Removal of Cadmium(II) and Lead(II) Ions from Aqueous Solutions, *React. & Funct. Polym.*, 47, 185.
- Sharma, R.K., 2001. Design, Synthesis and Application of Chelating polymers for Separation and Determination of Trace Toxic Metal Ions. A Green Analytical Method, *Pure Appl. Chem.*, 73(1), 181.
- Shaw, G., Brooks J., Grant P.R., Muir, M., Van Gijzel.P., 1971. *Sporopollenin*, academic press, London, New York, 305-348.
- Singh, T.S., Pant, K.K., 2004. Equilibrium Kinetics and Thermodynamic Studies for Adsorption of As(III) on Activated Alumina, *Sepr. and Purif. Technol.*, 36(2), 139.
- Southworth, D., 1974. Solubility of Pollen, Exines, *American J., Botany*, 61, 36.

- Spiro, G.T., Stigliani, W.M., 1996. *Chemistry of the Environment*, Prentice Hall, New Jersey.
- Tare, V., Chaudhari, S. and Jawed M., 1992. Comparative Evaluation of Soluble Xanthate Process for Heavy Metal Removal from Waste Waters, *Water Sci. Technol.* 26, 237.
- Tare, V., and Chaudhari, S., 1987. Evaluation of Soluble and Insoluble Xanthate Process for the Removal of Heavy Metals from Waste Waters, *Wat. Res.*, 21 (9), 1109.
- Tels, M., 1987. *Advances in Treating Heavy Metals Containing Wastes, Resources and Conservation*, 14, 71.
- Uçan M., Ayar A., 2002. Sorption Equilibria of Chlorinated Anilines in Aqueous Solution on Resin-Bound Cobalt Ion, *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 207(1-3), 41.
- Uçan M., Gürten A., Ayar A., 2003. Determination of the Rate Control Step of Chlorinated Anilines in Ligand Exchange Reactions on Solid Phase by Using Breakthrough Technique, *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*, 219(1-3), 193.
- Uslu, O., Türkman A., 1987. *Su kirliliği ve kontrolü*, 336, T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim Dizisi 1, Ankara.
- Venkatesan, K.A., Srinivasan, T.G., Rao, P.R.V., 2001. Cobalt-Extraction Studies on Dithiocarbamate Grafted on Silica Gel Surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng. Aspects*, 180, 277.
- Venkatesan, K.A., Srinivasan, T.G., Vasudeva Rao, P.R., 2002. Removal of Complexed Mercury from Aqueous Solutions Using Dithiocarbamate Grafted on Silica Gel, *Sep. Sci. and Technol.*, 37 (6), 1417.
- Vural, U.S., Ersöz, M., Pehlivan, M., 1995. Ligand Sorption Kinetics of Aromatic Amines on New Ligand-Exchanger Sporopollenin in Cobalt Form, *J. Appl. Poly. Sci.*, 58, 2423.

- Wayne, G. Landis, Ming-Ho-Yu, 1998. Introduction to Environmental Toxicology "Impacts of Chemicals Upon Ecological Systems" 2nd edition. Lewis Publishers, Boca Raton, Boston, London, N.Y., Washington, D.C. Chapter 8, Heavy Metals, 177-190.
- Wen, B., Shan, X.Q., Liu, R.X., Tang, H.X., 1999. Preconcentration of Trace Elements in Sea Water with Poly(acrylamino-phosphonic-dithiocarbamate) Chelating Fiber for Their Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 251.
- Wiermann, R., Gubatz, S., 1992. Polen Wall and Sporopollenin, *International Review of Cytology*, 140, 35.
- Wilmesmeier, S., Steuernagel, S., Wiermann, R., 1993. Comparative FTIR and ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopic Investigations on Sporopollenin for Different Systematic Origins, *Zeitschrift für Naturforschung*, 48, 697.
- Wing R.E., Doane W.M., Russel, C.R., 1975. Insoluble Starch Xanthate: Use in Heavy Metal Removal, *J. Appl. Pol. Science*, 19, 847.
- Wing, R. E., Doane, W. M., Russel, C. R., 1975. Insoluble Starch Xanthate: Use in Heavy Metal Removal, *J. Of Appl. Polym. Sci.*, 19, 847.
- Woehlecke, H., Lerche, D., Ehwald, R., 2002. Sporopollenin Microcapsules- Application for Chromatography and Encapsulation, *Proceedings of the X. International BRG Workshop on Bioencapsulation "Cell Physiology and Interactions of Biomaterials and Matrices"*, pp 183-186, 26-28 April, Prague, Czech Republic Poster P-19, 183-186.
- Wolf, N. and Roundhill, D.M., 1994. Long Chain Alkyl and Choline Substituted Xanthates as Extractants for Cadmium (II), *Polyhedron*, 13 (19), 2801.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R.S., 2001. Adsorption of Dyes and Phenols from Water on the Activated Carbons Prepared from Corn cob Wastes, *Environ. Technol.* 22, 205.
- Yıldız S., Pehlivan, E., Ersöz, M. and Pehlivan, M., 1993. Ligand-Exchange Chromatography of Nucleosides and Nucleic-Acid Bases on a Novel Modified

Co (II) – Loaded Lycopodium Clavatum and Kinetics in the Resin, Journal of Chromatographic Science, 31, 150.

Yiğitoğlu, M., Arslan, M., 2002. Sporopollenin Üzerine Bakır(II) İyonlarının Adsorpsiyon Özelliğinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 15(4), 825.

